

ISSN 0918-0192
CODEN:HKSHEQ

兵庫県立工業技術センター研究報告書

第 2 号

平成 4 年版

兵庫県立工業技術センター

Hyogo Prefectural Institute of Industrial Research

目 次

1 研究報告

燃焼合成法による Fe-47at% Te合金の作製

柏井茂雄, 岩崎信男, 林 行信 ----- 1

Ni-Cr-Fe-Nb肉盛合金のアノード分極特性

高谷泰之, 富田友樹, 永井健介, 原田良夫 ----- 8

グラフト反応による水素添加スチレン-イソプレンブロック共重合体の改質とその機械的物性

奥村城次郎, 森 勝, 港野尚武, 石井正雄, 高松秀雄, 山口幸一 ----- 14

超音波画像探傷法による面接合部の評価方法の検討

森山茂樹 ----- 19

アルミナウィスカーによるジルコニアの強化

後藤浩二, 玉利信幸, 近藤 功, 田中隆裕, 小瀬三郎 ----- 25

超音波糊付け糸の物性評価

佐伯光哉, 小紫和彦, 中野恵之, 太田健一 ----- 31

光安定剤とひまし油によるニトロセルロースラッカーフィルムの耐光性改善

安藤博美, 杉田正見, 安積敬嗣 ----- 37

2 研究速報

多孔質物体中における基質溶液の流れの解析方法について

阪本英男, 藤村 庄, 蔦原道久 ----- 43

メンシュトキン反応による 1,3-ジオキサラン構造の高分子への導入

森 勝, 山口幸一, 永田 章 ----- 45

刃物の歯形状測定機の開発

永本正義, 稲葉輝彦, 柴原正文 ----- 47

ガス吸着法による繊維の比表面積測定

中野恵之, 磯野禎三, 石川 齊, 瀬川芳孝, 仙崎俊明, 鈴木道隆 ----- 49

3 平成3年度研究課題抄録

51

4 平成3年度誌上発表アブストラクト

123

5 平成3年度口頭発表リスト

143

1. 研究報告

燃焼合成法による Fe-47at%Te合金の作製

(1992年7月13日 受理)

柏井茂雄, 岩崎信男^{*1}, 林 行信^{*2}

Fe, Te混合粉末を出発材料として, 燃焼合成法による Fe-47at%Te合金の製造について検討した. 燃焼合成反応では雰囲気の影響を受け, 大気中では713Kで急激な発熱を伴いながら Fe₃O₄が生成し, Fe_{2.25}Te₂の生成が抑制された. アルゴン雰囲気中ではTeの融点以下の676K付近より燃焼合成反応が開始し, Fe粒子の周囲に粒状のFeTe₂が生成した. Teの融点以上の温度では, Feの周囲に緻密なFeTe₂が形成され, FeTe₂へFeが拡散することによりFe_{2.25}Te₂が生成した. FeTe₂へのFeの拡散は温度が高いほど速やかであり, 873K, 1.8ksの処理時間で燃焼合成反応はほぼ終了した. 得られた合金は, カーケンドールボイドの発生により粉末中心部がポーラスな状態となっており, また, Fe_{2.25}Te₂と少量のFeTe₂より構成されていた.

キーワード: 燃焼合成法, 鉄, テルル, テルル合金, FeTe₂, Fe_{2.25}Te₂, X線回折, 示差熱分析, 組織観察

1 緒言

燃焼合成法は, 出発材料に元素粉末や化合物粉末を出発材料として, 生成熱を利用して化合物を合成する方法であり¹⁾, セラミックスなどの高融点化合物の製造法として用いられている. この方法は, 化合物の融点以下の温度で迅速に合成が可能であるため, 金属間化合物などの合金の溶解法にかわる製造法として注目されており, TiおよびNi系などの金属間化合物の製造が検討されている^{2), 3), 4)}.

燃焼合成法は, 例えば, ①高融点であるため溶解が困難な材料, ②溶解時に炉材と反応する材料, ③蒸気圧が高く溶解が困難な材料, ④緻密な合金組成制御が要求されるような材料, などの材料開発においてその特徴が活かされると言われている.

Te化合物は, 電子材料や機能性ガラスの着色用添加剤, 鉄鋼材料の快削性付与のための添加剤として利用が進められており, このうちFe-Te化合物は, 鉄鋼用の添加剤として利用が期待される.

しかし, Teは蒸気圧が高いため, 溶解後比較的低い温度でTeが蒸発する. また, Fe-Te化合物のひとつであるβ相(FeTe_{0.8-0.9})の液相線温度は, 約1200KでTeの沸点 1262Kに近い. そのため溶解法によるβ相合金

の製造は, Teの蒸発による環境の汚染, 成分変動などが問題になると考えられる. このことから, Fe-Te合金の製造では, 燃焼合成法の利用が適していると考えられる.

Fe-Te2元系合金中には, 常温で安定相としてβ相およびε相(FeTe_{1.9-2.1})の2種類の金属間化合物が存在する. そこで, 本研究では燃焼合成法によるFe-Te合金の製造を目的として, 融点の高いβ相に相当するFe-47at%Te合金の燃焼合成過程について検討した.

2 実験方法

2.1 燃焼合成法

燃焼合成には, 合成しようとする出発材料の特性によって2つの方法が用いられる. まず, 一般的な方法は, 常温において試料の一端を燃焼合成反応温度以上に加熱し, 生成熱により反応を自己伝播させて行う. これに対して, 生成熱が小さく常温では反応の自己伝播が困難な化合物の場合は, 試料全体を適切な温度に加熱して燃焼合成が行われる²⁾. したがって, TiB₂など生成熱が大きい化合物の場合には, 前者の方法が有効である¹⁾.

Fe-Te化合物の標準生成熱(-ΔH⁰_{298K})は, β相で23.22kJ/molであり⁵⁾, TiB₂の323.8kJ/molの値に比較して小さい. このため, 常温において一端を燃焼合成反応温度以上に加熱するだけでは燃焼合成反応が自己伝播せず, 反応の継続が困難であると考えられる. それゆえ, 試料全体を燃焼合成反応温度以上に加熱する方法を採用した. すなわち本実験では, 雰囲気炉により試料全体を

企画情報部

*1 新興化学工業(株) 〒660 尼崎市大浜町1-1-2

*2 無機材料部

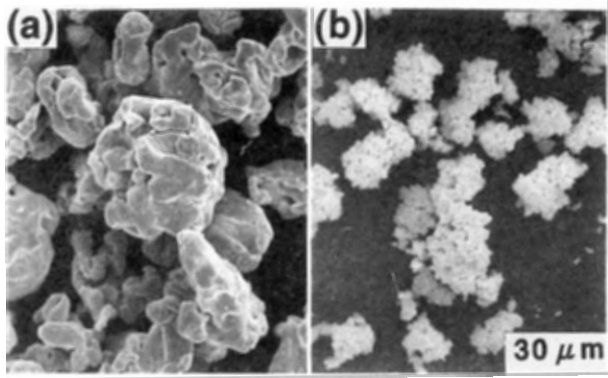


Fig.1 SEM micrographs of Fe and Te powders.
(a) Fe powder (b) Te powder.

加熱することにより、焼成を行った。なお、加熱昇温速度は約0.33K/sとした。

2.2 原材料および合金組成

出発材料には99.9mass%, 平均粒径70 μ mのTe粉末および99mass%, 平均粒径70 μ mのFe粉末を用いた。原材料粉末の形態をFig. 1に示した。

目標組成に粉末を秤量後、回転式の混合機を用いて10.8ks混合を行い、混合粉末を室温で600MPaの圧力にてプレス成形した後、焼成を行った。

2.3 焼成実験条件と評価

焼成の反応温度およびTeの蒸発状態は、示差熱分析装置(真空理工製TA-1500)を用いて、示差熱分析(DTA)および重量変化(TG)の測定を行った。測定は大気中とアルゴン雰囲気中において行った。測定条件は、試料重量:約10mg, 昇温速度:0.33K/s, 測定温度範囲:室温から1073Kとした。また、焼成時の熱履歴および到達温度は、直径0.3mmのK型熱電対を試料中に埋め込み、試料温度を測定することにより行った。

大気中およびアルゴン雰囲気中で698K, 723K, 773K, 873Kの各温度で0.18ksの焼成を行った。焼成時の保持時間の影響を検討するため、773Kおよび873Kの各温度で最大7.2ksまで保持した。炉冷後、X線回折装置(理学電機製, X線:CuK α 線)を用いて反応生成物の同定を行った。また、走査電子顕微鏡(日立製作所製S-800型)により各試料の組織観察を行った。生成した化合物の決定は金属組織の観察とEDX分析によりFeとTeの比率を求め、それとX線回折結果とを併せて行った。

3 結果および考察

3.1 焼成過程の熱分析

Fig. 2に、大気中ならびにアルゴン雰囲気中における

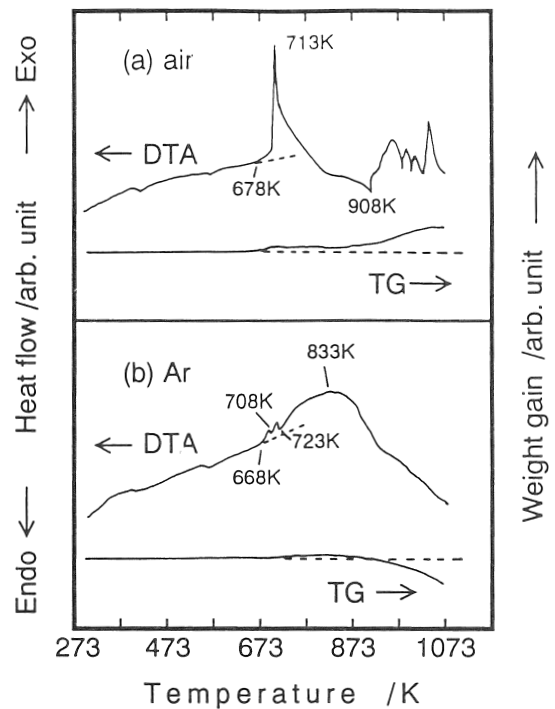


Fig. 2 DTA and TG curves of Fe-47at%Te alloy in air and argon atmospheres at the heating rate of 0.33K/s.

Fe-47at%Te混合粉末のDTAおよびTG曲線を示した。DTAでは大気中、アルゴン雰囲気中ともにTeの融点以下の678Kおよび668K付近より徐々に発熱が認められた。さらに温度が上昇すると、大気中では713Kで鋭い発熱ピークが認められた。一方、アルゴン雰囲気中では708Kと723Kに吸熱ピークを示した後、833K付近をピークに広い温度範囲にわたり発熱を生じた。

以上のように、大気中とアルゴン雰囲気中ではDTA曲線に大きな差異が認められた。発熱温度付近で重量増加が認められること、および酸化物の標準生成熱(Fe_3O_4 : 1118.4kJ/mol⁶⁾, TeO_2 : 322.6kJ/mol⁵⁾)がFe-Te化合物の標準生成熱と比較して大きいことから考えると、大気中における鋭い発熱は、Fe-Teの焼成と同時に酸

Table 1 Weight gains observed in TG analysis of Fe-47at%Te alloy at various temperatures.

Atmosphere	Weight gain (%)			
	723K	773K	873K	1073K
Air	3.3	4.6	6.8	25
Ar	0.6	2.0	2.2	-26

化反応が生じたためと推察される。

一方、723KでTeの溶解による吸熱ピークが認められることは、アルゴン雰囲気中では酸化による発熱が少ないためである。また、アルゴン雰囲気中では723Kから900K付近にかけて広い温度範囲で発熱が認められることから、燃焼合成反応は比較的ゆっくりと進行することがわかる。Table 1にFe-47at%Te混合粉末のTG測定における重量変化を示した。大気中では、DTAの発熱ピーク付近以上の温度で重量が増加し、1073Kでは25%の重量増加が認められた。これに対して、アルゴン雰囲気中では、723K以上で重量増加が認められ、大気中に比較して非常に少なかった。この重量増加はアルゴン中に酸素がわずかに残留しているためと考えられる。また1073Kでは大気中とは逆に26%の重量減少が認められた。これらの重量変化について、原材料の純Te粉末の熱分析を行った結果、900K以上での重量増加および減少は、それぞれTeの酸化および蒸発に対応していることがわかった。Teの蒸気圧は1111Kで100mmHg⁷⁾の高い値であり、アルゴン雰囲気中では1073KにおいてもTeの蒸発が生じて重量が大きく減少したものと考えられる。

Fig. 3に、雰囲気炉中で0.33K/sの昇温速度で室温から873Kまで加熱して燃焼合成を行った場合の試料の熱履歴を示した。アルゴン雰囲気中、大気中ともにTeの融点直下より急激に温度が上昇し(Fig. 3中矢印で示した)、Teの融点で温度上昇が止まった後、再び燃焼合成反応による温度上昇が認められた。試料の到達温度は、アルゴンおよび大気雰囲気中とも830K程度であり、生成熱から計算した断熱燃焼温度約1150K(文献5の熱力学データを用い燃焼合成時の温度を700Kとした場合の計算値)に比較して低い値を示した。このことは、DTAの結果から合

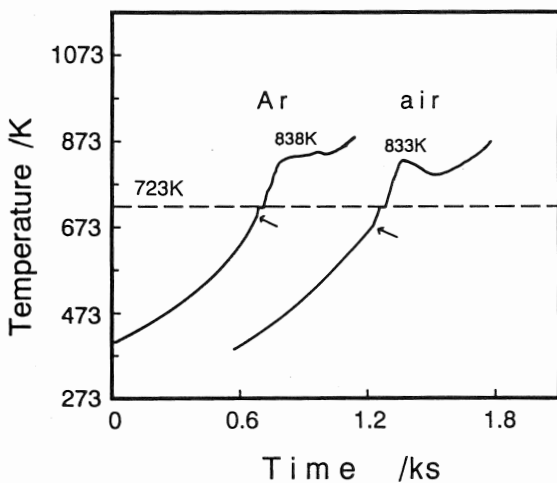


Fig. 3 Heating curves of Fe-47at%Te alloy in air and argon atmospheres.

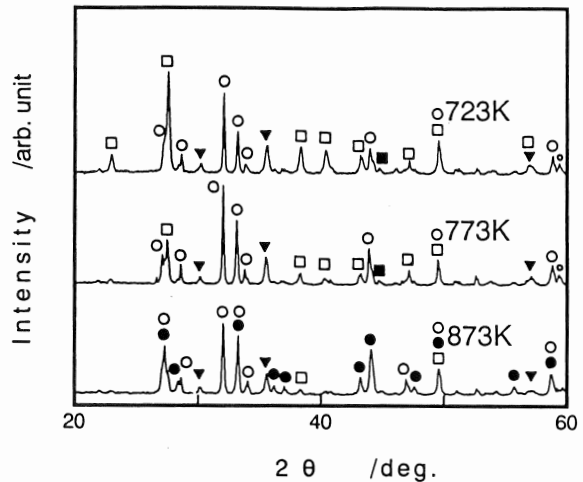


Fig. 4 X-ray diffraction patterns of Fe-47at%Te alloy combustion synthesized at various temperatures in air atmosphere.

○FeTe₂, ●Fe_{2.25}Te₂, ▼Fe₃O₄, □Te, ■Fe.

成反応は比較的遅い速度で進むと思われる、単位時間あたりの反応による発熱量が少なく、さらに発生した熱が周囲に放熱され、断熱条件が満たされなかったためと考えられた。

3.2 反応時の生成物

つぎに、大気中、アルゴン雰囲気中においてDTAでの発熱反応前後の温度まで試料を加熱して、燃焼合成時の生成物について検討した。Fig. 4に大気中で燃焼合成を行った試料のX線回折結果を示す。723Kの温度では、未反応のFe、Te以外にFeTe₂およびFe₃O₄の回折ピークが認められた。

このことは、DTA、TGでの718Kにおける発熱反応、重量増加がFeの酸化によるFe₃O₄の生成であることを示している。さらに温度を高くするとFeTe₂とFe_{2.25}Te₂⁸⁾が生成するが、後述するようにアルゴン雰囲気中の場合と比較すると、Fe_{2.25}Te₂の量は少ない。これは、Fe₃O₄の生成により見かけ上の組成がTeリッチ側に移行したためであると考えられる。

Fig. 5は、アルゴン雰囲気中で燃焼合成を行った試料のX線回折結果を示す。698Kでは、未反応のFe、TeとFeTe₂の回折ピークが認められた。このことより、DTAにおけるTeの融点以下での発熱は、固相のFe、Teの反応によるFeTe₂の生成によるものと考えられた。Teの融点に相当する723Kでは、反応生成物は主にFeTe₂でありFe_{2.25}Te₂の回折強度は小さい。さらに処理温度を高くすると、Fe_{2.25}Te₂の回折強度が強くなり、873Kの温度ではFe_{2.25}Te₂が主な生成物であった。FeTe₂の回折強度の減少とFe_{2.25}Te₂の回折強度の増加およ

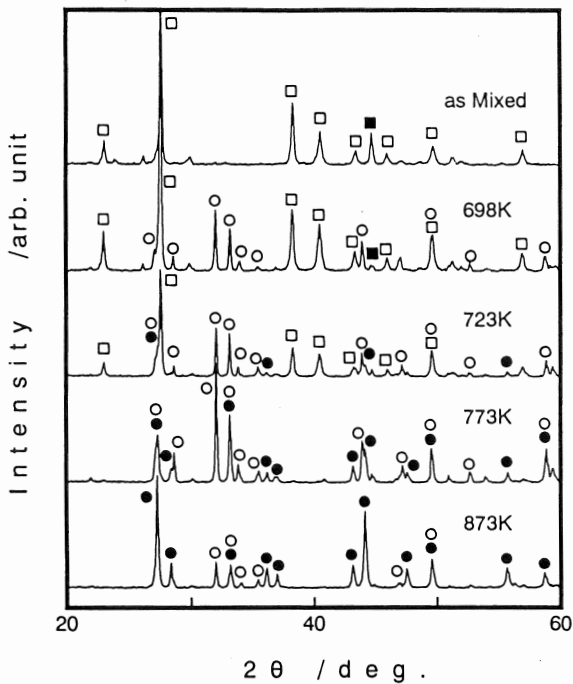


Fig. 5 X-ray diffraction patterns of Fe-47at%Te alloy combustion synthesized at various temperatures in argon atmosphere.

○ FeTe_2 , ● $\text{Fe}_{2.25}\text{Te}_2$, □ Te, ■ Fe.

びDTAの723K以上のブロードな発熱ピークの結果を併せて考えると、 FeTe_2 へのFeの拡散により $\text{Fe}_{2.25}\text{Te}_2$ が増加するものと考えられた。

Fig. 6に、 FeTe_2 の(111)面と $\text{Fe}_{2.25}\text{Te}_2$ の(112)面のX線回折強度比に及ぼす保持時間の影響を示した。773Kにおける燃焼合成では、保持時間が短いと FeTe_2 が多く、 $\text{Fe}_{2.25}\text{Te}_2$ が少ない。保持時間を長くすると、回折強度比が低下し、 $\text{Fe}_{2.25}\text{Te}_2$ が増加した。これは、試料が773Kに達した直後では燃焼合成が完全には終了しておらず、保持中にFeの拡散により $\text{Fe}_{2.25}\text{Te}_2$ が生成することを示している。しかし、773Kでは7.2ks保持後も873Kの場合に比較して回折強度比の値は大きく、未反応の FeTe_2 が残留している。これに対して、試料を873Kまで加熱した場合は、873Kに到達した直後で773Kのいずれの保持時間の場合よりも小さな回折強度比が得られた。保持時間を長くすると、回折強度比は小さくなるが、1.8ks以上ではその値はほとんど変化していない。

TeFe_2 へのFeの拡散は温度が高いほど速やかであり、873Kにおいて1.8ksの処理時間で、燃焼合成反応はほぼ終了するものと考えられた。

3.3 燃焼合成による生成物の組織

Fig. 7にはアルゴン雰囲気中698K~873Kの各温度で燃焼合成した試料の組織の変化とEDX分析結果を示し

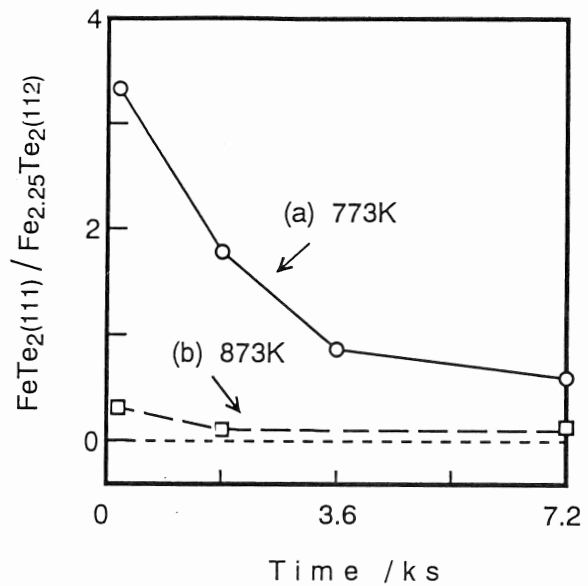
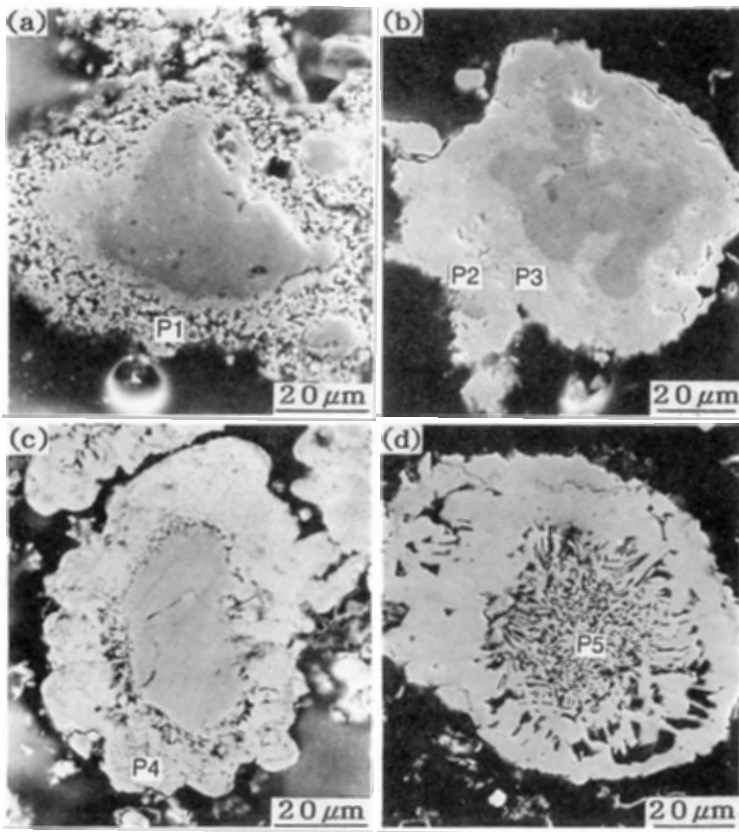


Fig. 6 Effects of sintering time on X-ray diffraction peak intensity ratio of $\text{FeTe}_2(111)$ to $\text{Fe}_{2.25}\text{Te}_2(112)$.

た。燃焼合成温度が698Kの(a)では、反応した粒子と未反応のFeおよびTe粒子の混合状態であった。反応した粒子では、Fe粒子の周囲に5 μm 以下の微細な粒状の反応物が集合しているのが認められた。この生成物は、EDX分析ではTeリッチな組成を示しているが、X線回折図形の結果と併せて考えると FeTe_2 であると考えられる。(b)の723Kの組織では、698Kの場合に見られた微細な粒状の生成物は認められず、Fe粒子の周囲は緻密な生成物が認められた。Fig. 8にFig. 7(b)の線分析結果を示した。同時に行ったEDX分析結果とX線回折の結果から、Fe粒子の周囲は $\text{Fe}_{2.25}\text{Te}_2$ であり、さらにその外側は FeTe_2 であると考えられる。さらに温度が高い(c)の試料においては、Feの周囲にボイドの発生が見られた。(d)の873Kの処理試料では、(c)に見られたボイドの部分が拡大し、中心部がポーラスな化合物が得られた。この中心部のポーラスな部分は、EDX分析とX線回折の結果、 $\text{Fe}_{2.25}\text{Te}_2$ であった。

ボイドの発生原因としては、凝固収縮、反応物と生成物との密度差およびカーケンドールボイド⁹⁾が考えられる。反応が固相拡散で進行していること、またFeの密度が $\text{Fe}_{2.25}\text{Te}_2$ の密度よりも大きいことから、ボイドは単に凝固収縮や密度差によって発生したものとは考えられない。そこで、このボイドの発生が、FeとTeとの拡散速度の差に起因するカーケンドール効果によるものかどうかを明らかにするため、各拡散係数を調べた。すなわち、Fe-Te合金ではFeの拡散速度がTeよりも速いた



(e)

Anal. point	Fe	Te
P1	28.0	72.0
P2	26.2	73.8
P3	47.1	52.9
P4	31.6	68.5
P5	52.2	47.8

(at%)

Fig. 7 SEM micrographs and results of EDX analysis of Fe-47at%Te alloy combustion synthesized at various temperatures.

- (a) 698K (b) 723K
(c) 773K (d) 873K
(e) results of EDX analysis.

め¹⁰⁾, カーケンドールボイドはFe側に発生すると予測される。Fig. 7(d)のボイドはFe粒子の存在した部分に見られることから、Fig. 7(c)と(d)のボイドはFeTe₂にFeが拡散してFe_{2.25}Te₂が生成した結果生じたカーケンドールボイドと考えられた。

以上の結果をもとに、Fe-47at%Te合金の反応過程の模式図をFig. 9に示す。反応開始時点では固相のFe, Teが粒子の接触面より反応し、粒状のFeTe₂が生成する。接触面近傍では局所的に断熱燃焼条件が満たされFeTe₂

が熔融し、Teの蒸発などによるバブリングにより、粒状の化合物が得られたと推測されるが、FeTe₂が粒状の形態をとる理由は明らかにできなかった。Teの融点以上の温度では、Feの周囲に存在していたFeTe₂は緻密な層を形成する。これは、Fe粒子の周囲を熔融したTeが取り巻き、Fe, Te間での燃焼合成反応が進行し、またすでに生成した粒状のFeTe₂は焼結するか、熔融したTeがFeTe₂の粒子間に侵入することで緻密化したものと考えられる。

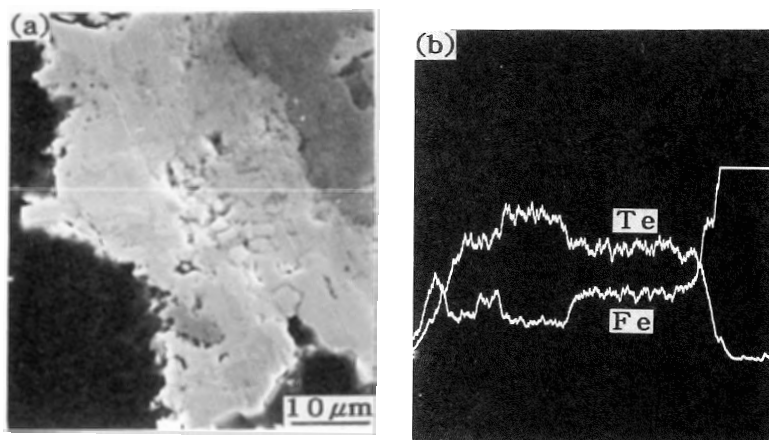


Fig. 8 SEM micrographs (a) and results of line analysis (b) of Fe-47at%Te alloy combustion synthesized at 723K for 0.18ks.

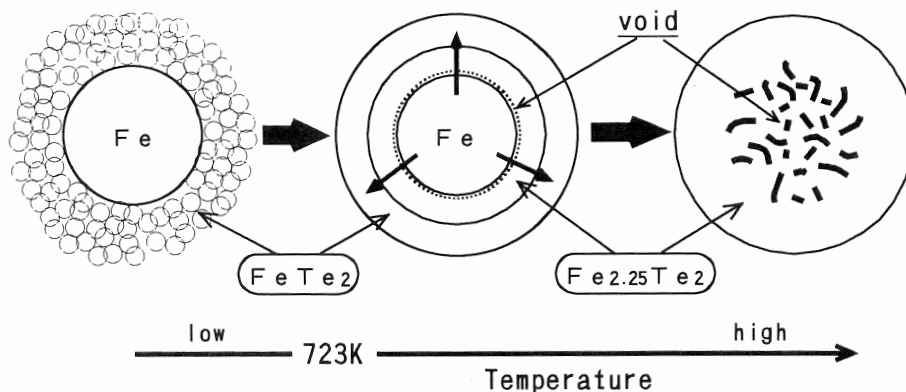


Fig. 9 Schematic representation for reaction process of Fe-47at%Te alloy.

さらに、 FeTe_2 にFeが拡散することにより合金組成に一致する $\text{Fe}_{2.25}\text{Te}_2$ が生成する。この過程において、FeとTeの拡散速度の差によりFeが存在していた中心部にカーケンドールボイドが形成され、 $\text{Fe}_{2.25}\text{Te}_2$ 化合物粒子はポーラスな形態をとると推察される。

4 結 論

燃焼合成法によるFe-47at%Te合金の作製について検討した結果、次のことが明らかとなった。

- (1) 大気中での燃焼合成では、酸化による Fe_3O_4 の生成が認められ、 $\text{Fe}_{2.25}\text{Te}_2$ の生成が抑制された。
- (2) アルゴン雰囲気中では、873K以下ではTGの重量変化は少なく、900K以上でTeの蒸発により重量が減少した。
- (3) 燃焼合成反応は、Teの融点以下の676K付近より開始し、Fe粒子の周囲に粒状の FeTe_2 が生成した。
- (4) 723K以上では、Fe粒子と周囲をとりまく FeTe_2 との間で拡散反応が進行し、中心部がカーケンドールボイドによりポーラスとなった $\text{Fe}_{2.25}\text{Te}_2$ 粒子が得られた。
- (5) FeTe_2 へのFeの拡散は温度が高いほど速やかであり、873Kにおいて1.8ksの処理時間で燃焼合成の反応はほぼ終了し、得られた合金は $\text{Fe}_{2.25}\text{Te}_2$ と少量の FeTe_2 より構成されていた。

参 考 文 献

1) A. G. Merzhanov and I. P. Borovinskaya, Doklady

Akademii Nauk SSSR, 204(1972), 366. English Trans. Dokl. Chem., 204(1972), 429.

2) 太田口稔, 海江田義也, 小黒信高, 志手秀司, 尾家正: 日本金属学会誌, 54(1990), 214.

3) D. E. Alman, N. S. Stolff and M. Otuki, Proceeding of International Symposium on "Intermetallic Compounds", The Japan Institute of Metals, (1991), p. 891.

4) K. S. Kumar and J. D. Whittenberger, Proceeding of International Symposium on "Intermetallic Compounds", The Japan Institute of Metals, (1991), p. 927.

5) K. C. Mills, "Thermodynamic Data of Inorganic Sulphides, Selenides and Tellurides", Butterworths, (1974).

6) F. Gronvold, A. Sveen, J. Chem. Thermodyn., 859 (1974), 6.

7) 日本金属学会編, 金属データブック, 丸善, (1984), p. 22.

8) D. Fruchart, P. Convert, P. Wolfers, R. Mardar, J. P. Senateur, R. Fruchart, Mat. Res. Bull., 169 (1975), 10.

9) 日本金属学会編: 金属便覧, 丸善, (1982), p. 1395.

10) M. Magara, T. Tuji, K. Naito, Solid State Ionics, 40/41(1990), 284.

Preparation of Fe-47at%Te Alloy by Combustion Synthesis Process.

Shigeo KASHIWAI, Nobuo IWASAKI*¹, Yukinobu HAYASHI

Hyogo Prefectural Institute of Industrial Research
Yukihira-cho, Suma-ku, Kobe, 654, JAPAN

*¹ Shinko Chemical Co., Ltd.
Ohhama-cho, Amagasaki, 606, JAPAN

The preparation of Fe-47at%Te alloy was examined by combustion synthesis process using mixed Fe and Te powder as a starting material. Reactions between Fe and Te were influenced by operating atmosphere. An oxidation reaction in an air atmosphere occurred rapidly at 713K, and a formation of Fe₃O₄ was observed. The formation of Fe₃O₄ caused a suppression of Fe_{2.25}Te₂ formation. On the other hand, a combustion synthetic reaction in an argon atmosphere started at 668K which is lower than melting point of Te, and FeTe₂ compound in granular structure was formed surrounding Fe particle. Above 723K, Fe_{2.25}Te₂ compound was formed by diffusing Fe into FeTe₂ compound. With rise in combustion synthetic temperature, the diffusion became faster, and the reaction was almost ended at 873K for 1.8ks. Synthesized compound had a porous structure which was caused by the Kirkendall void, and was composed of Fe_{2.25}Te₂ and small amount of FeTe₂.

KEY WORDS: Iron, Tellurium, Tellurium alloy, FeTe₂, Fe_{2.25}Te₂,
X-ray diffractometry, Thermal analysis, Microstructure

Ni-Cr-Fe-Nb肉盛合金のアノード分極特性

(1992年6月26日 受理)

高谷泰之, 富田友樹^{*1}, 永井健介^{*2}, 原田良夫^{*2}

プラズマ粉体肉盛溶接法および遠心鑄造法により作製したNi-Cr-Fe-Nb合金のNaCl水溶液中におけるアノード溶解挙動を電気化学測定により調べた。Ni-Cr-Fe鑄造合金は孔食を発生しなかったが、3mass% Feを含有したNi-Cr-Fe肉盛合金は、0.3V(vs. Ag/AgCl)に孔食電位が示された。Ni-Cr-Fe肉盛合金中にNbが4.3mass%以上含まれた場合に、孔食発生は防止でき、アノード溶解は0.6V以上の高電位域から起こることが明らかになった。

キーワード：プラズマ粉体肉盛溶接法，遠心鑄造法，Ni-Cr-Fe-Nb合金，塩化ナトリウム水溶液，耐孔食性

1 緒言

金属と炭化物粒子の複合材料は、耐摩耗特性に非常に優れ¹⁾、これらの複合材料が表面被覆できれば加工性や経済性にも非常に有利である²⁾。

著者ら^{3,4)}は、プラズマ粉体肉盛溶接法(以下PTA法と略記する)により作製したNbC粒子分散Ni-Cr-Fe肉盛合金が、耐孔食性に非常に優れていることを明らかにした。肉盛合金は、マトリックス中に未熔融のNbC粒子や再晶出したNbC、ならびにCr炭化物が存在した⁵⁾。すなわち、肉盛溶接時にNbC粒子表面が熔融し、NbやCr炭化物の再晶出と同時に、マトリックス合金中にNbが固溶し、Ni-Cr-Fe-Nb合金になると考えられる⁴⁾。

炭化物あるいは酸化物などのセラミックスと金属との金属基複合材料の腐食挙動は、セラミックスや金属自体の腐食、異種物質の組合せによるガルバニック腐食、界面にあるPoreによるすき間腐食などが考えられる^{6,7)}。複合材料の耐食性を知る上で、炭化物やマトリックス合金自体の溶解特性を特に調べる必要がある。

そこで、NbやCr炭化物単独の腐食挙動を調べ⁸⁾、NbCはほとんど溶解せず安定であり、Cr炭化物は、0.5V(vs. Ag/AgCl)以上の過不動電位領域で激しく溶解することを示した。

マトリックス合金の耐食性について、18mass% Ni-14mass% Cr-Fe合金中のNb添加の効果は、N. D. Tomashov

ら⁹⁾により、約2mass%で耐孔食性に負な効果をもつとされている。また、K. Osozawaら¹⁰⁾によるとNbが2mass%以上に含まれると、その合金の耐食性に正の効果をもつとされている。

しかし、高Ni-高Cr合金の耐食性に及ぼすNb添加の効果は、ほとんど調べられていない。藤井ら¹¹⁾は真空アーク溶解によりNi-Nb合金を作製し、Ni-38mass% Nb合金がNaCl水溶液中において耐アノード溶解特性に優れていると報告している。

さらに、肉盛合金の金属組織が溶接ビードの重なりであるため不均一になりやすく¹²⁾、肉盛合金は肉盛溶接法以外の方法で作製されたNi-Cr-Fe合金に比べて、耐食性に劣ることが予想される。

本報告では、Ni-Cr-Fe-Nb合金をPTA法ならびに遠心鑄造法により作製し、それらのアノード溶解特性を調べ、NbC粒子分散Ni-Cr-Fe肉盛合金における耐孔食性向上に対するNi-Cr-Fe-Nb合金マトリックスの効果を検討した。

2 実験方法

2.1 Ni-Cr-Fe-Nb合金の作製

本実験に用いたNi-Cr-Fe-Nb系肉盛合金は、Ni-50mass% Cr合金およびNb粉末(61~147 μ m)をPTA法により熔融し、軟鋼母材(100×100×25mm)上に肉盛溶接層を形成させた。肉盛合金は、母材軟鋼よりFeの熔融希釈があり、1層肉盛ではFeが50mass%に、2層肉盛では20mass%に、3層肉盛では5mass%以下に、Fe含有量が異なったNi-Cr-Fe合金となった。

無機材料部

*1 機械金属工業指導所

*2 トーカロ(株), 〒658 神戸市東灘区深江北町4-13-4

PTA法で得られた肉盛合金は、軟鋼母材からFeやCの混入があり、Cが0.04~0.05mass%含まれる。そのために、不純物Cの混入をなくしたNi-Cr-Fe-Nb铸造合金を遠心铸造法により作製した。

すなわち、Ni-Cr合金、FeやNb塊を所定の配合比にひょう量し、アルミナルツボに入れ高周波誘導加熱炉でアルゴン雰囲気中で溶解し、熔融後高速回転させて円盤状铸型(40mmΦ×5mm)に铸造し、Ni-Cr-Fe-Nb合金を作製した。

作製したNi-Cr-Fe-Nb合金の化学組成を、Table 1と2に示す(試料番号P-1~C-4;以下P-1~C-4と略記する)。なお、肉盛合金中のSiはPTA法における溶接時の割れ防止のために、Ni-Cr合金粉末に添加されたものであり、肉盛合金中に約2mass%のSiが含有した。

NbC粒子分散Ni-Cr肉盛合金は、Feの溶融希釈が5mass%以下になる3層肉盛溶接時に、Ni-50mass%Cr合金粉末と40vol.%NbC粉末(61~147μm)を混合し、PTA法により肉盛合金を作製した。得られたNbC粒子分

Table 1 Chemical compositions of specimens obtained by PTA method.

	Chemical composition (mass%)				
	Ni	Cr	Fe	Nb	Si
P-1	15.2	18.0	66.8	-	-
P-2	27.7	24.0	47.5	-	0.8
P-3	48.0	47.0	3.0	-	2.0
P-4	40.4	47.3	6.0	4.3	2.0
P-5	36.4	47.3	6.0	8.2	2.1
P-6	31.4	36.0	5.6	25.4	1.6

Table 2 Chemical compositions of specimens obtained by centrifugal casting method.

	Chemical composition (mass%)			
	Ni	Cr	Fe	Nb
C-1	50.0	50.0	-	-
C-2	47.5	47.5	5.0	-
C-3	40.0	40.0	20.0	-
C-4	35.5	35.5	23.0	6.0

散肉盛合金は、40vol.%NbC/53.0mass%Ni-43.0mass%Cr-4.0mass%Fe-2.0mass%Siの化学組成であった。

さらに、肉盛合金の分極挙動と比較するためにステン

レス協会製SUS304鋼標準試料(化学組成(mass%): Ni; 8.8, Cr; 18.3, C; 0.07, Si; 0.58)も実験に供した。

2.2 分極特性の測定と腐食形態の観察

腐食試験用試料は、肉盛合金および铸造合金からブロック状に切り出し、試験片裏面に銅線を取り付け、エポキシ樹脂に埋め込んだ。試料の前処理は、#600番SiC紙まで湿式研磨を行い、アセトン洗浄後研磨表面の10×10mmを残し、シリコン樹脂で完全に被覆した。

腐食液は特級試薬のNaClとイオン交換水から調製し、実験前に60min以上アルカリ水溶液中を通した空気を流通させた。測定温度はすべて323K一定に保ち、電極電位はAg/AgCl電極に対して測定した。

合金の分極曲線測定は次の手順により行った。試料表面をイオン交換水で洗浄後、水溶液中に浸漬10min後の腐食電位よりアノードおよびカソード方向に、0.2mV/secの速度で電位を走査した。分極測定に用いたポテンショスタットはEG&G PAR社製M273型である。

さらに、各種試料は各設定電位で保持する定電位腐食試験を行い、その時の電流の経時変化を記録した。

定電位腐食試験後、各種試料の腐食形態は、日立製作所製S-800型走査型電子顕微鏡ならびにエネルギー分散型X線分析装置を用いて観察と表面分析を行った。

3 実験結果

3.1 肉盛合金の金属組織

PTA法により作製したNi-Cr-Fe-Nb肉盛合金およびNbC粒子を分散したNi-Cr-Fe肉盛合金の金属組織をFig. 1に示す。

47.5mass%Feを含むP-2肉盛合金(a)は、オーステナイト(T)単相の均一な金属組織であった。3.0mass%Feを含有するP-3肉盛合金(b)は、T相と樹脂状のCr-richなフェライト相(α)との2相組織であった。

P-4(6.0mass%Fe-4.3mass%Nb)肉盛合金(c)はT相の中に島状のα相が存在し、P-3肉盛合金と同様に2相組織を示した。

なお、Table 1に示す8.2mass%以上のNbを含む肉盛合金では、未溶融のNbが存在し、PTA法によって均質な金属組織の肉盛合金を作製できなかった。

40vol.%NbC/Ni-Cr-Fe肉盛合金(d)では、NbC粒子は未溶融のまま残存し、その他に再晶出したNbCとM₂₃C₆の炭化物が認められた。晶出したNbC粒子は矩形、M₂₃C₆はデンドライト状であった。マトリックス合金の金属組織はT相が主であり、α相が島状に存在した。

3.2 Ni-Cr-Fe肉盛合金の分極曲線

0.5M NaCl水溶液中におけるFe含有量の異なるNi-Cr-Fe肉盛合金の分極特性をFig. 2に示す。

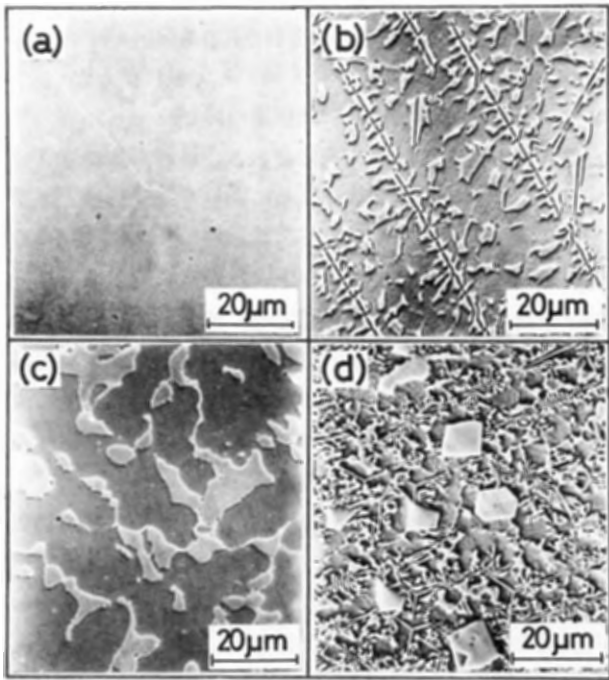


Fig. 1 Scanning electron micrographs of Ni-Cr-Fe overlay weld alloys obtained by PTA method.
Specimen (mass%): (a)27.7Ni-24.0Cr-47.5Fe-0.5Si, (b)48.0Ni-47.0Cr-3.0Fe-2.0Si, (c)40.4Ni-47.3Cr-6.0Fe-4.3Nb-2.0Si and (d)40vol.%NbC/53.0Ni-43.0Cr-4.0Fe-2.0Si.

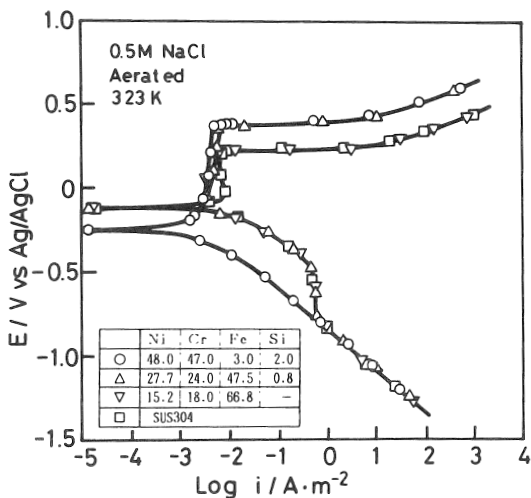


Fig. 2 Potentiodynamic polarization behavior of Ni-Cr-Fe overlay weld alloys in aerated 0.5 M NaCl solution at 323 K.
Chemical composition : mass%.

66.8mass% Feを含むP-1肉盛合金のアノード分極曲線は、SUS304鋼とよく類似し、不動態域の0.2Vから電流が急激に増加した。47.5mass% Fe含有P-2肉盛合金では、電流が増加する電位(孔食電位)は、P-1肉盛合金やSUS304鋼に比べ、貴な値(0.3V)であった。

3.0mass% Feを含むP-3肉盛合金は、-0.25Vの卑な腐食電位を示したが、その孔食電位は、ほとんどP-2肉盛合金と同じであった。

カソード分極曲線において、卑な腐食電位を示したP-3肉盛合金のみ水素発生による直線的な電流増加となった。他の肉盛合金は $5 \times 10^{-1} \text{ A/m}^2$ の停滞電流値を示した後、P-3肉盛合金のカソード電流増加と一致した。

3.3 Ni-Cr-Fe-Nb肉盛合金の分極曲線

Ni-Cr-Fe-Nb肉盛合金の0.5M NaCl水溶液中における分極曲線をFig. 3に示す。

各種肉盛合金の腐食電位は大差なく、アノード分極挙動は、P-3肉盛合金のみに不動態域の0.3Vでアノード電流の急激な増加を示した。

4.3, 8.2と25.4mass% Nbを含む肉盛合金(P-4~P-6)のアノード分極挙動は、すべて0.5V付近からゆっくりとしたアノード電流の増加が示された。

アノード電流が増加した後、それぞれの腐食表面を観察すると、P-3肉盛合金は、局部溶解を起こし、金属光

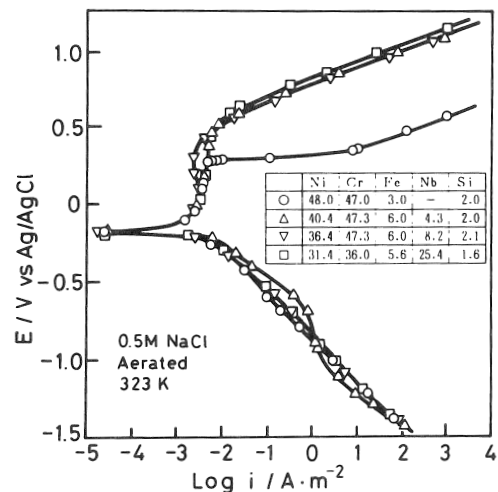


Fig. 3 Potentiodynamic polarization behavior of Ni-Cr-Fe-Nb overlay weld alloys in aerated 0.5 M NaCl solution at 323 K.
(Chemical composition : mass%).

沢をとどめていた。しかし、Nbを含む肉盛合金の表面は、黒褐色を呈していた。未溶融のNbが残存したP-6肉盛合金も分極した後の表面は黒色であった。

カソード分極曲線は、すべての肉盛合金において水素発生による直線的な電流増加であった。

3.4 定電位腐食試験

各種肉盛合金は、定電位法により空気を飽和した0.5M NaCl水溶液中において各々の設定電位で60min間アノード分極させた。その時の電流変化をFig. 4に示す。

P-1肉盛合金(a)は、100mV以下の電位では微小の電流値を示し、200mVにおいて定電位分極5min後より電流値の増減を繰り返し、15min後には電流が増加し続けた。

P-3肉盛合金は、200mV以下では、(b)に示すようにしだいにアノード電流値が減少し、その間に電流の増減

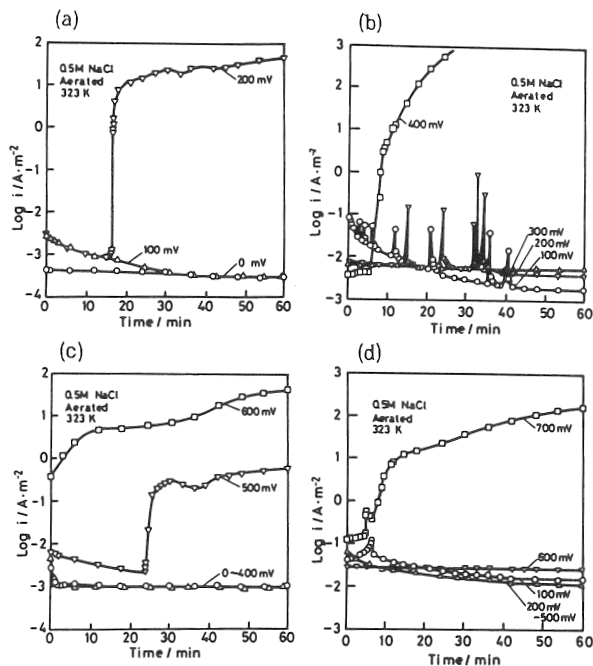


Fig. 4 Variation of current density during potentiostatic polarization of Ni-Cr-Fe-Nb overlay weld alloys in aerated 0.5M NaCl solution at 323K. Specimen (mass%): (a)15.2Ni-18.0Cr-66.8Fe, (b)48.0Ni-47.0Cr-3.0Fe-2.0Si, (c)40.4Ni-47.3Cr-6.0Fe-4.3Nb-2.0Si and (d)40vol.%NbC/53.0Ni-43.0Cr-4.0Fe-2.0Si.

を繰り返した。300mVでは電流の増減を繰り返しながら40min後途中に点線で示したカソード電流が流れ始めた。400mV分極では、約5min後電流が急激に増加し、肉盛合金表面は局所的な溶解が生じた。

P-4肉盛合金(c)は、400mVまで微小電流を保持し、500mVにおいて20min後電流値が増加した。60min後に $7 \times 10^{-1} \text{ A/m}^2$ となり、その表面は薄い褐色をおびた。

次に、(d)に示すNbC粒子分散Ni-Cr-Fe肉盛合金の定電位腐食試験では、600mV以下の電位で 10^{-2} A/m^2 オーダーの微小電流の流出しか認められず、700mVに電位設定した場合に5min後から電流が増加し始め、それとともなって、合金表面は黒褐色化した。

3.5 遠心铸造合金の分極挙動

遠心铸造法により作製したNi-Cr-Fe-Nb铸造合金の0.5M NaCl水溶液中における分極挙動をFig. 5に示す。

C-1, C-2とC-3铸造合金は、腐食電位が -0.2 V を示し、アノード分極すると 10^{-2} A/m^2 の一定電流値の後、0.5V付近より緩やかに電流が増加した。20mass%以内のFeを含む铸造合金は、すべて同じアノード分極特性を示した。Nbを含むC-4铸造合金では、腐食電位はわずかに貴となり、アノード電流は0.5V以下の不動態域では他のNbを含まない铸造合金と同じ電流変化を示し、過不動態域においても電流が抑制され、1.0V付近から電

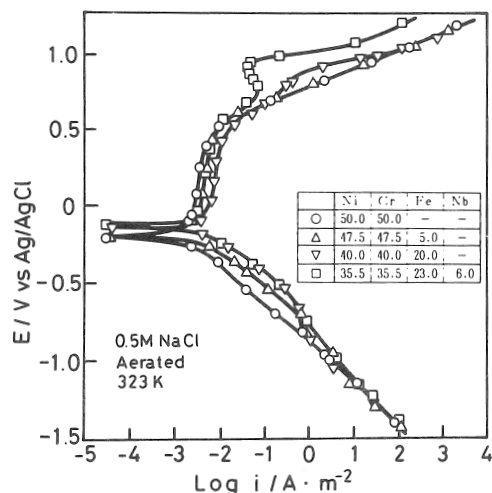


Fig. 5 Potentiodynamic polarization behavior of Ni-Cr-Fe-Nb cast alloys in 0.5M NaCl solution at 323 K. Chemical composition : mass%.

流が増加した。電流が増加するにつれて、铸造合金表面はNbを含むNi-Cr-Fe肉盛合金と同様黒色化した。

Ni-Cr-Fe-Nb铸造合金のカソード分極挙動は、 -1.0 V まで緩やかに増加し、その後水素発生直線の増加を示したが、Fig. 3に示される肉盛合金のカソード電流増加とほとんど変わらなかった。

3.6 定電位腐食した各種肉盛合金の表面観察

各種肉盛合金を各々の電位で定電位分極した60min後の代表的な表面状態をFig. 6に示す。

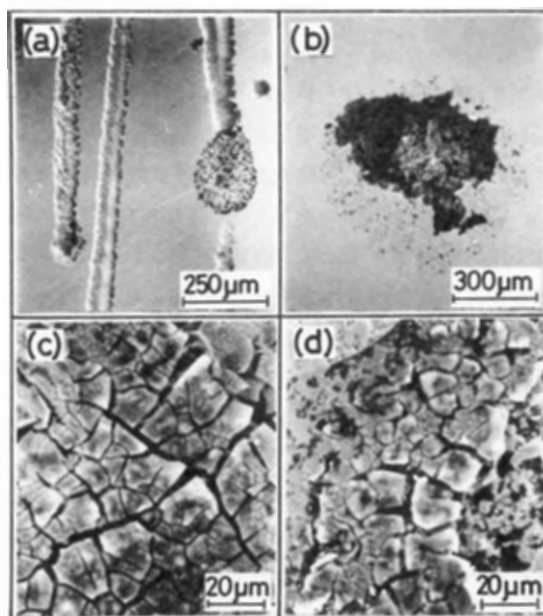


Fig. 6 Scanning electron micrographs of Ni-Cr-Fe-Nb overlay weld alloy after potentiostatic corrosion test in 0.5M NaCl solution at 323 K.

Specimen (mass%): (a)27.7Ni-24.0Cr-47.5Fe-0.8Si, (b)48.0Ni-47.0Cr-3.0Fe-2.0Si, (c)40.4Ni-47.3Cr-6.0Fe-4.3Nb-2.0Si and (d)40vol.%NbC/53.0Ni-43.0Cr-4.0Fe-2.0Si.

P-2肉盛合金の腐食形態(200mV設定)は、孔食から溝状の局部溶解跡が観察された(Fig. 6(a))。

400mVで定電位分極した後のP-3肉盛合金の腐食形態は、金属光沢を残した孔食であり、しかもデンドライト状のCr-richな α 相が残存した(b)。

P-4肉盛合金(600mV設定)では、溶接ビード組織が観察されたが溶解した部分は腐食生成物で覆われた(c)。

40vol.%NbC/Ni-Cr-Fe肉盛合金を、700mVで分極した場合、NbC粒子以外のマトリックス部分が亀裂のある被膜で覆われた(d)。この被膜はCr-Nb化合物であり、被膜下でマトリックス合金の溶解が起こった。マトリックス部の腐食生成物は、4.3mass%Nbを含むP-4肉盛合金(c)で観察された被膜と類似していた。

4 考 察

4.1 Ni-Cr-Fe-Nb合金の腐食挙動

Ni-Cr-Fe合金は、Cr含有量が15mass%以上含まれると孔食電位が上限値をとり、フェライトからオーステナイト組織に変わる13mass%以上のNiが含まれると、その合金の孔食電位は急激に上昇すると^{9,10,13,14)}言われている。本実験で作製したNi-Cr-Fe合金はNiおよびCrが30mass%以上含有されるために、高耐孔食性が期待される。

以上のことは、Ni-Cr-Fe鑄造合金ではFeが20mass%含有する場合、過不動態域から電流増加が示され、高耐孔食性であったことから裏付けられた(Fig. 5)。

しかしながら、高Ni-高Cr-Fe肉盛合金では、Fe含有量が3mass%と少なく48mass%Niと47mass%Crであるにもかかわらず、孔食電位がほとんどSUS304鋼とほとんど変わらず(Fig. 2)、耐孔食性の向上は期待できなかった。この原因は、3.0mass%Feを含むNi-Cr-Fe肉盛合金では、樹脂状 α 相と γ 相が混在する不均一な金属組織あるいは不純物のCが含有することに関係するものと推察される。

肉盛合金にNbが数mass%含まれたNi-Cr-Fe合金は、不動態域から過不動態域の高電位まで電流増加がなく、孔食電位が示されなかった(Fig. 3)。

Ni-Cr-Fe合金へのNb添加の効果についてNbはCとの親和力がCrより強く、NbCを生成し¹²⁾、粒界腐食を防ぐのに有効であるとされている。すなわち、P-3肉盛合金にNbを添加すると、不純物CがNbと結合してNbCが生成された¹⁵⁾と考えられる。また、Nbの添加はNb/C>10が望ましい¹⁴⁾とされている。肉盛合金中のC含有量が0.04~0.05mass%であることを加味すると、Nb量は1mass%程度で十分である。

一方では、不純物Cを除去した鑄造合金では、Fe含有

量が20mass%であっても孔食発生が認められず、さらに、Nb添加により過不動態域での溶解が著しく抑制された。

以上のことより、多量に添加したNbは、不純物Cを炭化物として固定化することに加え、そのもの自体が強固な不動態皮膜を形成し、孔食の発生を防止するものと推察される。それゆえに、4.3mass%Nbを含む高Ni-高Cr-Fe肉盛合金(P-4)は、それらの効果を発揮し、耐孔食性が改善されたと結論された。

なお、溶接割れを防止するために、添加したSiは肉盛合金中に約2mass%含まれる。Ni-Cr-Fe合金がオーステナイト組織である場合、Siが約1mass%までの含有ではその合金の耐食性に悪影響を及ぼし、3~4mass%含有すると再び耐食性が回復するとされている¹⁴⁾。それゆえに、肉盛合金に含まれるSiは、耐食性にほとんど影響していないと推察される。

4.2 NbC粒子分散Ni-Cr-Fe肉盛合金の耐食性

NaCl水溶液中におけるNbC粒子を分散したNi-Cr-Fe肉盛合金は、600mVの高電位域まで不動態保持電流を保ち、アノード電流が増加し始めると、試料表面は黒色化する⁴⁾。このアノード分極挙動は、4.3mass%Nb含有P-4肉盛合金とよく一致した。さらに、定電位腐食試験を行った表面の腐食生成物形成も、P-4肉盛合金と類似した。マトリックス部分は不動態域において孔食を起こさず、過不動態域で全面溶解し、腐食生成物被膜で覆われた。

NbC粒子はNaCl水溶液中において安定である⁸⁾。このことから、マトリックス合金のアノード溶解特性が、NbC粒子分散Ni-Cr-Fe肉盛合金の耐食性を支配する。すなわち、NbC粒子分散Ni-Cr-Fe-Si肉盛合金は、PTA法による肉盛溶接時にNbC粒子表面の一部が熔融し^{5,15)}、分解したNbがNbCとして再晶出する一方肉盛合金のマトリックス中に固溶し、Ni-Cr-Fe-Nb組成となるために、耐孔食性に優れていることが明らかになった。

5 結 言

PTA法により作製したNi-Cr-Fe-Nb肉盛合金および遠心鑄造法により作製したNi-Cr-Fe-Nb合金の0.5M NaCl水溶液中における分極挙動を調べ、40vol.%NbCを含むNi-Cr-Fe肉盛合金のもつ耐孔食性について検討した。

その結果、Ni-Cr-Fe肉盛合金中にNbが4.3mass%含まれた場合に、肉盛合金の表面は腐食生成物被膜で覆われ、孔食が発生しなくなった。

Ni-Cr-Fe肉盛合金の耐食性に及ぼすNbの効果から、40vol.%NbC/53.0mass%Ni-43.0mass%Cr-4.0mass

% Fe-2.0mass% Si 肉盛合金の耐食性向上は、マトリックス部の合金組成が Ni-Cr-Fe-Nb となっているためである。

参考文献

- 1) 鈴木 壽, “超高硬合金と焼結硬質材料”, 丸善, (1986), p. 307.
- 2) 加藤哲男, 竹内宥公, 鉄と鋼, 75, 42(1989).
- 3) 高谷泰之, 富田友樹, 橋詰源蔵, 原田良夫, 防食技術, 38, 86(1989).
- 4) 高谷泰之, 富田友樹, 橋詰源蔵, 原田良夫, 防食技術, 38, 422(1989).
- 5) 富田友樹, 高谷泰之, 原田良夫, 橋詰源蔵, 日本金属学会誌, 56, 118(1992).
- 6) 箕島弘二, 日本材料学会腐食防食部門委員会資料, 31, 1(1992).
- 7) R. C. Paciej and V. S. Agarwala, Corrosion, 44, 680(1988).
- 8) 高谷泰之, 富田友樹, 原田良夫, 材料, 投稿中.
- 9) N. D. Tomashov, G. P. Chernova and O. N. Marcova, Corrosion, 20, 166t(1964).
- 10) K. Osozawa, N. Okato, Y. Fukase and K. Yokota, 防食技術, 24, 1(1975).
- 11) 藤井哲雄, 馬場春雄, 防食技術, 29, 457(1980).
- 12) 小若正倫, “金属の腐食損傷と防食技術”, アグネ, (1983), p. 295.
- 13) S. S. Smialowska, Localized Corrosion, NACE, Houston, (1912), p. 312.
- 14) 岡田秀弥, 防食技術, 20, 178(1971).
- 15) 沢本 章, 大城桂作, 松田公扶, 日本金属学会誌, 49, 475(1985).

Anodic Polarization Behavior of Ni-Cr-Fe-Nb Overlay Alloys in Sodium Chloride Solution

Yasuyuki TAKATANI, Tomoki TOMITA*¹, Kensuke NAGAI*² and Yoshio HARADA*²

Inorganic Materials Department,
Hyogo Prefectural Institute of Industrial Research
Yukihira, Suma, Kobe, 654, JAPAN

*1 Technical Center for Machinery and Metals,
Hyogo Prefectural Institute of Industrial Research
Hirata aza huke, Miki, 673-04, JAPAN

*2 Tocalo Co., Ltd.
Hukaekita, Higashi-nada, Kobe, 658, JAPAN

The anodic polarization behavior on Ni-Cr-Fe-Nb alloys prepared by plasma transfer arc method and centrifugal casting method has been studied in 0.5M NaCl solution at 323K using the electrochemical techniques. 40mass%Ni-40mass%Cr-20mass%Fe casting alloy showed no pitting corrosion. However, 50mass%Ni-50mass%Cr overlay weld alloy containing 3 mass% Fe had pitting potential at 0.3 V vs Ag/AgCl. It can be concluded that Ni-Cr-Fe overlay weld alloys containing more than 4.3 mass% Nb have the localized corrosion resistance.

KEY WORDS: Plasma transfer arc method, Centrifugal casting method, Ni-Cr-Fe-Nb alloy, Sodium chloride solution, Pitting corrosion resistance

グラフト反応による水素添加スチレン-イソプレン ブロック共重合体の改質とその機械的物性

(1992年7月1日 受理)

奥村城次郎, 森 勝, 港野尚武^{*1}, 石井正雄^{*1}, 高松秀雄^{*1}, 山口幸一

アクリル酸 n-ブチル (BA) およびそのマクロモノマーのグラフト反応により水素添加スチレン-イソプレンブロック共重合体 (SEPS) を改質し, その機械的物性について検討した. SEPSは BA およびそのマクロモノマーによるグラフト改質が可能であることが分かった. SEPSはグラフト改質することにより引張応力は低下し, 柔軟性が付与された. また, マクロモノマーによるグラフト化物では, 柔軟性の付与とともにSEPSに比べて引張強さと伸びが向上することが明らかとなった.

キーワード: 水素添加スチレン-イソプレンブロック共重合体, アクリル酸 n-ブチル, マクロモノマー, グラフト反応, 機械的物性, 柔軟性

1 緒 言

熱可塑性エラストマーとして代表的なスチレン-ジエン系ブロック共重合体は高分子改質剤, 粘着剤, 接着剤の素材などに使用されているが, 耐熱性に劣るなどの欠点がある¹⁾. そこで, 主鎖の二重結合に水素添加することによって耐熱性を向上させている^{2, 3)}. しかし, そのために水素添加されていないものに比べて柔軟性に劣り, 耐熱性粘着剤など新しい用途展開における一つの問題点となっている.

一方, 高分子材料の改質の手段の一つとして古くからグラフト重合, グラフト化などの方法が知られている⁴⁾. また, ガラス転移温度の低いアクリル酸 n-ブチル (BA) は粘着性あるいは柔軟性を付与するために使用され⁵⁾, BAのマクロモノマーのグラフト反応によって柔軟性が向上することもすでに報告している⁶⁾.

本研究では, 水素添加スチレン-イソプレン系ブロック共重合体 (SEPS) を用い, BA およびそのマクロモノマーによるグラフト改質を行い, 機械的物性, 特に引張応力などから柔軟性の付与について検討した.

2 実 験

2.1 試料

(株)クラレ製のKL-2003 (分子量140000), KL-2023 (分子量80000) およびKL-2043 (分子量55000) をそのまま

用いた. なお, これらの試料のスチレン含量は13wt%, 水素添加率は96%である.

BAのマクロモノマーとして, 東亜合成化学工業(株)製の末端メタクリロイル基を有するAB-6 (分子量6000) を用いた. BAは常法により精製し, 減圧蒸留して用いた.

2.2 グラフト反応

グラフト反応はSEPSをトルエンに溶解後, 所定量のAB-6またはBAと過酸化ベンゾイル (BPO) を加えて窒素置換後, 減圧下, 60°C, 48時間または70°C, 20時間の条件で行った. 所定時間反応後, グラフト反応溶液をSEPSとAB-6あるいはポリBAの混合物が分別できることをあらかじめ確認した大量のアセトン/メタノール (2/1) 混合溶媒中に投入して, グラフト反応物のみを単離した.

グラフト反応物の赤外吸収スペクトルはフーリエ変換赤外分光分析装置 (ニコレー社製, Model 20DXB) により測定した. 重合率および見かけのグラフト率はポリスチレンのフェニル基とBAのカルボニル基に基づくそれぞれ700 cm^{-1} と1730 cm^{-1} 付近の吸光度比から求めた. なお, 見かけのグラフト率およびグラフト効率は前報^{6, 7)}と同様の方法によって算出した.

2.3 機械的物性

グラフト反応物の約10wt%トルエン溶液をガラス板上でキャストし, 厚さ約0.5mmのシートを作製し, 試料とした. 引張試験はダンベル状3号形試験片を用い, インストロン社製材料試験機Model 1112により, クロスヘッド速度500mm/min で測定した. 動的粘弾性測定はDVE-V4 FTレオスペクトラー (株)レオロジ製) を用い, 100Hz,

有機材料部

* 1 (株)クラレ 〒314-02 茨城県鹿島郡神栖町

Table 1 Graft reaction^{a)} of AB-6 onto SEPS

	SEPS (mol/l)	AB-6 (mol/l)	Reaction temperature (°C)	Reaction time (h)	Degree of grafting (%)	Graft efficiency (%)
KL-2003-1	7.1X10 ⁻⁴	6.7X10 ⁻⁴	70	20	0.9	18.0
KL-2003-2	7.1X10 ⁻⁴	13.4X10 ⁻⁴	70	20	1.4	14.0
KL-2003-3	7.1X10 ⁻⁴	33.5X10 ⁻⁴	70	20	2.3	9.2
KL-2023-1	1.25X10 ⁻³	6.7X10 ⁻⁴	60	48	1.1	22.0
KL-2023-2	1.25X10 ⁻³	13.4X10 ⁻⁴	60	48	1.5	15.0
KL-2023-3	1.25X10 ⁻³	33.5X10 ⁻⁴	60	48	3.0	12.0
KL-2023-4	1.25X10 ⁻³	6.7X10 ⁻⁴	70	20	1.5	30.0
KL-2023-5	1.25X10 ⁻³	13.4X10 ⁻⁴	70	20	2.2	22.0
KL-2023-6	1.25X10 ⁻³	33.5X10 ⁻⁴	70	20	3.0	12.0
KL-2043-1	1.82X10 ⁻³	6.7X10 ⁻⁴	70	20	1.4	28.0
KL-2043-2	1.82X10 ⁻³	13.4X10 ⁻⁴	70	20	2.2	22.0
KL-2043-3	1.82X10 ⁻³	33.5X10 ⁻⁴	70	20	3.2	12.8

a)[BPO]=1X10⁻²mol/l

昇温速度 2 °C/minで行った。

3 結果と考察

3.1 SEPSへのマクロモノマーのグラフト反応

SEPSへのマクロモノマーのグラフト反応は、AB-6の仕込み量を変えて行い、その結果をTable 1に示す。ここで、グラフト反応溶液をアセトン/メタノール(2/1)混合溶媒中に投入して沈殿物を除き、さらに溶媒を蒸発させて残渣の赤外吸収スペクトルを測定した。その結果、用いたマクロモノマーと同様のスペクトルが得られ、混合溶媒には未反応のマクロモノマーのみが溶けていることが分かった。再度沈殿物をトルエンに溶解し、混合溶媒中に投入して沈殿物を除いた後の混合溶媒中には未反応のマクロモノマーは検出されなかった。また、沈殿物の赤外吸収スペクトルから1730cm⁻¹付近にAB-6のBAのカルボニル基に基づくピークが認められ、SEPSにAB-6がグラフト化していることが明らかとなった。

グラフト率はSEPSの分子量が異なっても顕著な差は認められず、0.9~3.2%の範囲であり、マクロモノマー濃度が高くなるとともにグラフト率も上昇した。また、グラフト効率率は30%以下で、マクロモノマー濃度が高くなるとともに低下した。

このように、SEPSへのAB-6のグラフト反応において、グラフト率およびグラフト効率の高いものは得られなかった。すなわち、AB-6の分子量が6000と大きく、また、AB-6とSEPSの溶解度パラメータも異なるため、トルエン溶液中におけるSEPSとAB-6が相溶性に乏しいことがその原因の一つと考えられる。

3.2 SEPSへのマクロモノマーのグラフト化物の機械的物性

SEPSへのAB-6のグラフト化物の引張物性をTable 2に示す。グラフト化物の引張強さはSEPSよりも大きくなり、グラフト率が高いものほど小さくなった。またSEPSの分子量が55000のものでは、分子量がそれより大きいものに比べて未グラフトのSEPSに対する引張強さの向上はわずかであった。伸びについてはおおむねグラフト率が高くなるとともに大きくなり、しかもSEPSよりも大きくなった。このことから、SEPSの分子量が大きいものではAB-6のグラフト化によりグラフト鎖のAB-6とSEPSのポリスチレンブロックが何らかの相互作用、例えば物理的橋か

Table 2 Tensile properties of SEPS grafted with AB-6

	Tensile strength (MPa)	Elongation (%)	100% modulus (MPa)	300% modulus (MPa)
KL-2003-1	10.3	650	1.5	2.1
KL-2003-2	8.4	650	1.6	2.2
KL-2003-3	8.3	650	1.6	2.2
KL-2023-1	14.6	900	0.94	1.2
KL-2023-2	12.6	1050	0.92	1.1
KL-2023-3	11.8	1050	0.92	1.1
KL-2023-4	14.4	950	0.80	1.1
KL-2023-5	14.3	1000	0.84	1.1
KL-2023-6	14.1	1000	0.83	1.1
KL-2043-1	8.8	1100	0.43	0.54
KL-2043-2	8.8	1100	0.50	0.62
KL-2043-3	8.5	1200	0.51	0.63
KL-2003	7.2	550	1.9	2.5
KL-2023	11.9	900	0.94	1.2
KL-2043	7.7	1050	0.50	0.62

けなどにより、引張強さはSEPSよりも大きくなったと考えられる。

一方、柔軟性の付与については100%および300%引張応力により評価した。100%引張応力はグラフト化することにより低下し、SEPSの分子量が大きいものほど低下は顕著で、SEPSの分子量の影響が認められた。300%引張応力については分子量の大きい KL-2003へのAB-6のグラフト化物ではSEPSよりも低下したが、SEPSの分子量が小さいものではSEPSそのものの引張応力が低いため、低下は少なかった。

このように、特に100%引張応力、すなわち低伸び時における引張応力はAB-6のグラフト化により低下し、柔軟性が付与されることが明らかとなった。また、ここで用いたAB-6の分子量は6000であるが、先に報告した⁶⁾ように、マクロモノマーの分子量の影響が考えられ、さら

に柔軟性を付与するためには分子量の小さいマクロモノマーによるグラフト化が有効であることが推察される。

以上のように、マクロモノマーによるグラフト化物はSEPSに比べて引張強さと伸びは向上し、引張応力は低くなり、腰のある粘着剤などへの応用において優れた機能を有する材料となることが期待される。

Table 3には比較のためにSEPSとAB-6のブレンド物の引張強さは低下し、伸びはSEPSとほぼ同様で、グラフト化物とは異なる物性を示した。このことから、グラフト化することによってはじめて良好な物性を付与できることが分かった。

Table 4には動的粘弾性測定による20°Cにおける貯蔵弾性率 (E')を示す。 E' についてはSEPSとグラフト化物ではほぼ同様であり、 E' からは柔軟性の付与は認められなかった。

Table 3 Tensile properties of blend products of SEPS and AB-6

	Tensile strength (MPa)	Elongation (%)	100% modulus (MPa)	300% modulus (MPa)
KL-2003/AB-6(100/5)	6.3	600	1.6	2.1
KL-2003/AB-6(100/10)	6.2	600	1.4	2.0
KL-2003/AB-6(100/15)	6.1	600	1.4	2.0
KL-2023/AB-6(100/5)	11.9	850	0.91	1.1
KL-2023/AB-6(100/10)	11.8	850	0.91	1.1
KL-2023/AB-6(100/15)	10.0	900	0.78	0.96
KL-2043/AB-6(100/5)	7.7	1100	0.46	0.59
KL-2043/AB-6(100/10)	7.4	1100	0.41	0.52
KL-2043/AB-6(100/15)	5.3	1100	0.37	0.51

Table 4 E' of SEPS grafted with AB-6

	E' (20°C) (dyne/cm ²)
KL-2003-3	9.03 X 10 ⁷
KL-2023-3	3.99 X 10 ⁷
KL-2043-3	3.86 X 10 ⁷
KL-2003	8.99 X 10 ⁷
KL-2023	4.39 X 10 ⁷
KL-2043	3.24 X 10 ⁷

Table 5 Graft polymerization^{a)} of BA onto SEPS

	SEPS (mol/l)	BA (mol/l)	Polymerization temperature (°C)	Polymerization time (h)	Conversion (%)	Degree of grafting (%)	Graft efficiency (%)
KL-2003-11	7.1X10 ⁻⁴	3.1X10 ⁻²	70	20	34.0	1.3	76.5
KL-2003-12	7.1X10 ⁻⁴	6.2X10 ⁻²	70	20	38.1	2.1	55.1
KL-2003-13	7.1X10 ⁻⁴	15.5X10 ⁻²	70	20	55.0	3.5	25.9
KL-2023-11	1.25X10 ⁻³	3.1X10 ⁻²	60	48	44.0	1.4	63.6
KL-2023-12	1.25X10 ⁻³	6.2X10 ⁻²	60	48	49.0	1.8	36.7
KL-2023-13	1.25X10 ⁻³	15.5X10 ⁻²	60	48	55.2	4.0	29.0
KL-2023-14	1.25X10 ⁻³	3.1X10 ⁻²	70	20	40.0	1.3	65.0
KL-2023-15	1.25X10 ⁻³	6.2X10 ⁻²	70	20	51.0	2.1	41.2
KL-2023-16	1.25X10 ⁻³	15.5X10 ⁻²	70	20	54.8	3.8	27.7
KL-2043-11	1.82X10 ⁻³	3.1X10 ⁻²	70	20	34.0	1.5	88.2
KL-2043-12	1.82X10 ⁻³	6.2X10 ⁻²	70	20	41.0	2.7	65.9
KL-2043-13	1.82X10 ⁻³	15.5X10 ⁻²	70	20	53.2	4.8	36.1

a)[BPO]=1X10⁻²mol/l

3.3 SEPSへのBAのグラフト重合

SEPSへのBAのグラフト重合の結果をTable 5に示す。なお、グラフト重合の確認はマクロモノマーによるグラフト化物と同様の方法で行った。

重合率は34~55%で、BA濃度が高くなるとともに上昇した。グラフト率は1.3~4.8%で、マクロモノマーによるグラフト化物の場合と同様、グラフト率の高いものは得られなかった。グラフト効率はBA濃度が高くなるとともに低下した。しかし、マクロモノマーのグラフト反応の場合よりも高くなり、トルエン溶液中におけるSEPSとBAが、SEPSとAB-6の系よりも相溶しやすいことが影響したものと考えられる。

3.4 SEPSへのBAのグラフト重合物の機械的物性

SEPSへのBAのグラフト重合物の機械的物性をTable 6に示す。引張強さについては、分子量の大きいKL-2003へのグラフト重合物ではSEPSよりも小さくなった。また、グラフト率が高くなるとともに引張強さは小さくなる傾向を示した。伸びはグラフト率が異なってもほとんど同様であった。100%および300%引張応力はおおむねSEPSよりも低くなったが、AB-6によるグラフト化物ほど低下しなかった。このように、SEPSへのBAのグラフト重合では柔軟性の付与はわずかであった。

Table 6 Tensile properties of SEPS grafted with BA

	Tensile strength (MPa)	Elongation (%)	100% modulus (MPa)	300% modulus (MPa)
KL-2003-11	5.7	550	1.7	2.5
KL-2003-12	5.5	550	1.7	2.4
KL-2003-13	4.4	500	1.7	2.3
KL-2023-11	10.8	1050	0.82	1.1
KL-2023-12	10.2	1050	0.82	1.1
KL-2023-13	8.3	1100	1.0	1.3
KL-2023-14	12.9	900	0.93	1.2
KL-2023-15	12.8	900	0.93	1.2
KL-2023-16	12.4	950	1.0	1.3
KL-2043-11	9.6	1150	0.46	0.64
KL-2043-12	9.0	1150	0.54	0.70
KL-2043-13	8.4	1150	0.56	0.74

著者らは、マクロモノマーによるグラフト化物では、用いたマクロモノマーの分子量がグラフト鎖の分子量となり⁸⁾、モノマーによるグラフト重合物では、重合条件によってグラフト鎖の分子量が異なる⁷⁾ことを報告している。このことから、グラフト鎖の分子量がBAによるグラフト重合物ではAB-6によるグラフト化物よりも大きいために柔軟性の付与が小さくなったものと推察される。

また、重合条件によって引張物性に相違が認められ、すなわち、KL-2023-11~13とKL-2023-14~16では引張物性は異なった。これについても、重合条件の相違によるグラフト鎖の分子量が引張物性に関与したものと考えられる。

Table 7には動的粘弾性測定によるE'を示す。SEPSの分子量の大きいKL-2003-13ではSEPSよりもE'は低くなり、柔軟性が付与された。しかし、その他のものではSEPSよりもわずかに高くなった。

Table 7 E' of SEPS grafted with BA

	E' (20°C) (dyne/cm ²)
KL-2003-13	6.90 X 10 ⁷
KL-2023-13	4.71 X 10 ⁷
KL-2043-13	3.75 X 10 ⁷

4 結 論

SEPSのBAおよびそのマクロモノマーによるグラフト改質を行い、その機械的物性について検討し、次の結果が得られた。

1) SEPSはBAおよびそのマクロモノマーによりグラフト改質が可能であることが分かった。しかし、グラフト率の高いものは得られなかった。

2) AB-6およびBAを用いてグラフト改質することにより引張応力は低下し、SEPSに柔軟性を付与することができた。また、AB-6によるものはBAによるグラフト改質物よりも柔軟性が大きく付与された。

3) AB-6によるグラフト化物では、引張応力が低下し、SEPSの分子量が大きいものほど柔軟性が大きく付与された。

4) AB-6によるグラフト化物では、引張応力の低下から柔軟性が付与されることが分かった。さらに、SEPSに比べて引張強さと伸びが高くなることが明らかとなった。

参 考 文 献

- 1) 山下晋三, 日本ゴム協会誌, **63**, 305(1990).
- 2) N. R. Legge, Rubber Chem. Technol., **60**, 683(1987).
- 3) 高松秀男, 石井正雄, 港野尚武, 日本ゴム協会誌, **61**, 779(1988).
- 4) 井手文雄, "グラフト重合とその応用", 高分子刊行会(1977).

5)中前勝彦, 中原有二, 佐藤達夫, 松本恒隆, 日本接着協会誌, 23, 467(1987).

6)奥村城次郎, 山口幸一, 橋詰源蔵, 高分子論文集, 47, 269(1990).

7)奥村城次郎, 山口幸一, 高分子論文集, 47, 261(1990).

8)山口幸一, 奥村城次郎, 横山 督, 日本ゴム協会誌, 58, 517(1985).

Modification of Hydrogenated Styrene–Isoprene Block Copolymer by Graft Reaction and its Mechanical Properties

Jojiro OKUMURA, Masaru MORI, Shobu MINATONO*¹
Masao ISHII*¹, Hideo TAKAMATSU*¹ and Koichi YAMAGUCHI

Organic Materials Department,
Hyogo Prefectural Institute of Industrial Research,
Yukihira, Suma, Kobe, 654, JAPAN

*¹ Kuraray Co., Ltd.,
Kamisu, Kashima, 314-02, JAPAN

Modification of hydrogenated styrene–isoprene block copolymer(SEPS) was attempted by a graft reaction of n–butylacrylate(BA) and its macromonomer, and mechanical properties of resulting graft polymers were investigated. It was confirmed that SEPS was grafted with BA or its macromonomers. The tensile modulus of modified SEPS decreased and softness was given by grafting. Furthermore, it was found that the softness, tensile strength and elongation of modified SEPS increased by grafting with macromonomer.

KEY WORDS: Hydrogenated styrene–isoprene block copolymer, Graft reaction, n–Butylacrylate, Macromonomer, Mechanical property, Softness

超音波画像探傷法による面接合部の評価方法の検討

(1992年7月6日 受理)

森山茂樹

アルミニウムと銅のはんだ付け接合界面における欠陥を超音波画像探傷法により探傷する場合の測定結果に及ぼす探傷条件の影響について調べた。

その結果、周波数、走査ピッチ、音響インピーダンス、超音波ビーム径の違いにより探傷結果が大きく異なることがわかり、超音波画像探傷法において、定量化を行うために必要な条件が明らかになった。

キーワード：超音波画像探傷法、面接合部、非破壊評価技術、はんだ付け

1 緒言

異種材料をろう付けや拡散接合などの方法を用いて接合し、新しい機能を有する部品が製造されている。しかし、接合部に欠陥が存在すると、機械的強度、電気伝導度などの機能が損なわれる。そのため、面接合部の欠陥の有無を非破壊的に検査する必要がある。

放射線透過試験では、接合層が薄い場合、欠陥の探傷が困難であり、超音波画像探傷法が有効な手段として期待されている。

また、超音波画像探傷法は、取込まれたデータを画像処理して、探傷結果をBスコープ、Cスコープなどいろいろな画像として観察でき、欠陥形状や寸法を画像上から定量化できる利点がある¹⁾。

しかし、探傷周波数、有効ビーム径、スキャナーの走査ピッチなどの探傷条件や、試験体の音響インピーダンスの違いにより、試験結果として得られる画像が変化する。このため、超音波画像探傷法により欠陥の定量化を行うためには、これらの探傷条件が画像に及ぼす影響を明らかにしておく必要がある。

本研究では、音響インピーダンスの異なる材料として、アルミニウム板と銅板をはんだ付けした試験体を作製した。この接合面に対して探傷を行い、探傷周波数、超音波有効ビーム径、走査ピッチ、音響インピーダンスの組合せが画像に及ぼす影響を調べた。

2 実験

2.1 試験片

試験片は銅板とアルミニウム板をはんだ付けにより接

Table 1 Thickness of specimens(mm).

No.	Copper	Aluminium	Solder
1	10.4	16.3	0.03
2	10.1	9.0	0.10

Table 2 Test condition of ultrasonic imaging.

Instrument	AT-7000E(Hitachikenki Co.,Ltd.)		
Inspection method	Immersion technique		
Probe	Inspection frequency (MHz)	Beam diameter (mm)	Forcal distance (mm)
	2.3	2.5	72
	5.6	1.4	58
	9.9	1.0	84
Scanning pitch(mm)	2.0, 1.0, 0.5, 0.25		

合したものを使用した。Table 1に試験片とはんだ層の厚さを示す。No. 1試験片は、小さな欠陥が、No. 2試験片は、大きな欠陥が存在している。

2.2 超音波画像探傷

超音波画像探傷は、Table 2に示す探傷システムで行い、画像はCスコープ法で表示した。

使用した集束探触子の諸特性は、水中に設置した0.15mmのワイヤを反射源として測定した。周波数は、エコー波形から最大振幅部を含む1波分の周期を求めて算出した。探触子特性の測定結果をTable 2に示す。

集束探触子の水中での音場の状態をFig. 1に示した。斜線部が集束範囲で、エコー高さの最大位置を焦点 X_p と

し、最大エコー高さから探触子側へ-3 dBになる位置を集束範囲の始端 X_A 、探触子から遠い側へ-6 dBになる位置を終端 X_B とした。それぞれの探触子についてビーム形状を実測して X_A 、 X_P 、 X_B を求めた。また、斜線部の幅が有効ビーム径を示しており、それぞれの箇所での有効ビーム径を W_A 、 W_P 、 W_B とした。

また、試験体中に超音波が入射すると、超音波の屈折が起こる。この屈折角は音速比に比例しており、屈折角に応じて焦点位置が探触子側へずれる。したがって、超音波ビーム径の影響を調べるためには、Fig. 1に示す集束範囲の始端 X_A 、焦点 X_P 及び終端 X_B の位置が、試験片の接合面に一致するように水距離を調整する必要がある。このときの水距離 X_w は、(1)式²⁾から求めた。

$$X_w = X_P - (C_T / C_w) \cdot d \quad (1)$$

ここで、 X_w ：水距離

X_P ：水中での焦点距離

d ：試験片表面から接合面までの距離

C_T / C_w ：試験片と水の音速比

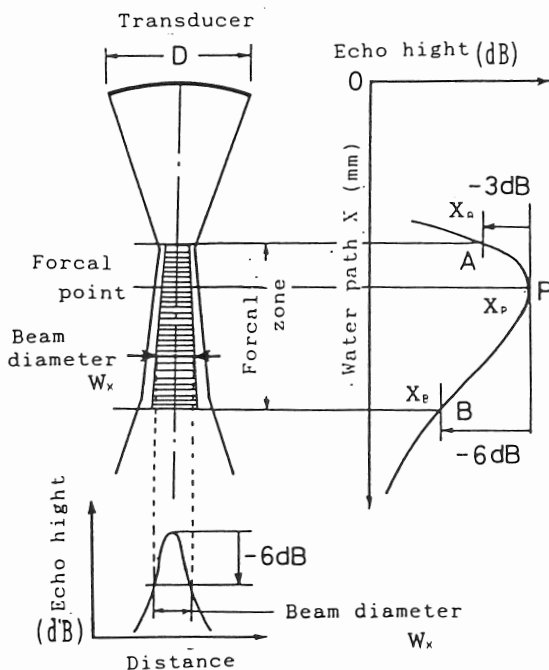


Fig. 1 Beam profile of focussed probe.

また、有効ビーム径(-6 dB) W は、実測周波数と公称振動子寸法から、(2)式³⁾により求めた。

$$W = 2X_w \cdot \tan \{ \sin^{-1} (0.512 \cdot \lambda / D) \} \quad (2)$$

ここで、 X_w ：水距離

λ ：波長

D ：振動子直径

その結果、使用探触子が2 MHzの場合、集束範囲の各位置での有効ビーム径は、 $W_A = 1.8\text{mm}$ 、 $W_P = 2.5\text{mm}$ 、 $W_B = 3.7\text{mm}$ である。

走査ピッチの影響を調べるために、NO. 1 試験片について、 $40 \times 40\text{mm}$ の範囲を走査ピッチを変えて探傷した。走査ピッチは0.12, 0.25, 0.5, 1.0, 2.0mmとした。また、アルミニウム側から探傷した範囲と同じ範囲を銅側からも探傷した。

この走査ピッチの異なる探傷では、表示される画像の大きさが異なるので、比較検討するためには、画像を同じ大きさにする必要がある。そこで、パーソナルコンピュータで画像処理を行って、走査ピッチが2.0mmでは8倍に、1.0mmでは4倍に、0.5mmでは2倍に画像を拡大し、0.25mmのピッチで走査した時に得られる画像の大きさに揃えた。これらの画像中の同じ箇所をカーソルによって指定し、そのカーソル線上のエコー高さの変化を表示させた。

周波数と音響インピーダンスの影響を調べるために、接合面に探触子の焦点が一致するように探触子から試験片表面までの水距離を調整し、走査ピッチ1mmで探触子を走査させて接合面からのエコーデータを求めた。探傷は銅側からとアルミニウム側から行った。

探傷で得られたCスコープ画像について、画像内に設定した領域内の測定点のエコー高さを256階調に分類し、エコー高さをパラメータとした度数分布として示した。

3 結果と考察

超音波探傷画像に及ぼすビーム径の影響を調べた結果をFig. 2に示す。(a)は、アルミニウム側から探傷した場合で、欠陥の周辺部で認められる黒い輪郭線は、完全接合部と欠陥部(未接合部)で反射波の位相が反転するため、欠陥の周辺部で両反射波が干渉しあいエコー高さが最も低くなったものと考えられる。

水距離を長くすると有効ビーム径が大きくなり、それに比例して輪郭線も太くなった。この結果、寸法の大きい鳥状の欠陥はその像も大きくなり、寸法の小さい欠陥はそのコントラストが次第に低下した。

(b)は、銅側から探傷した場合であり、接合面での反射時に位相の反転は起こらないので、欠陥像は白く表示される。水距離を長くすると、欠陥の輪郭が次第に不鮮明になり、小さな欠陥は消失した。したがって、小さな欠陥まで検出し、分解能の優れた画像を得るためには、使用探触子の有効ビーム径が最小となる水距離を選択する必要がある。以上のことは、Fig. 2(a)についても同様である。

次に、走査ピッチが画像に及ぼす影響をFig. 3に示す。

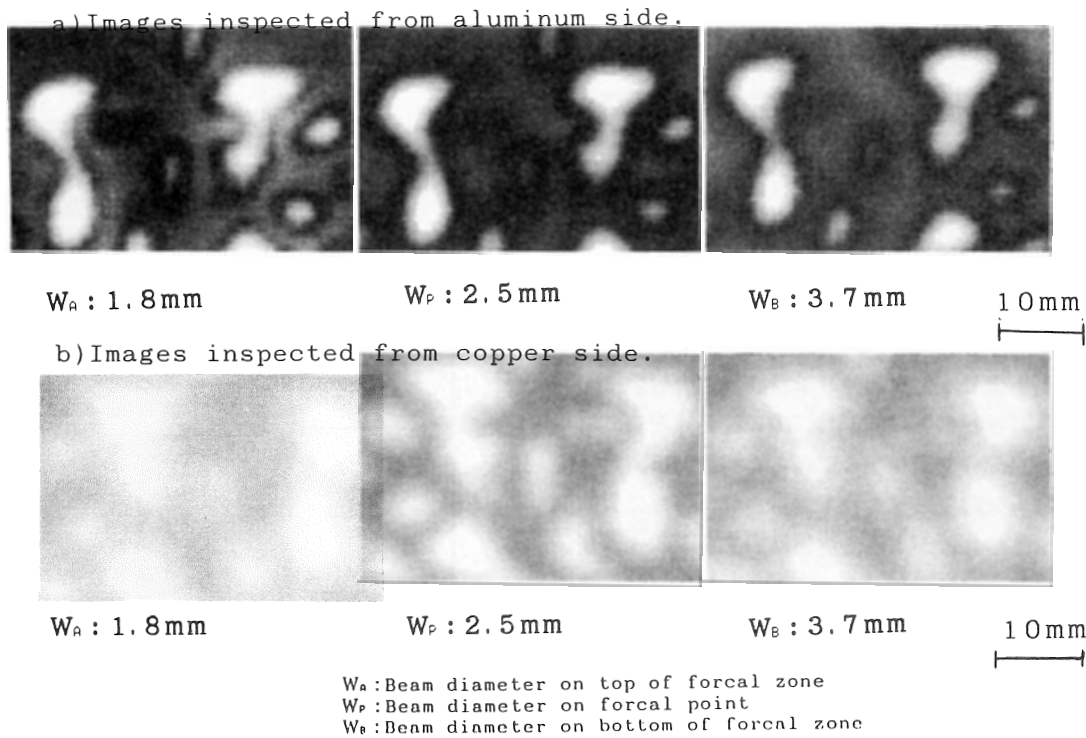


Fig.2 The effects of beam diameter on ultrasonic image of solder defect.

実測周波数 5.6MHz, 水距離 $X_w = 59\text{mm}$ (接合面における有効ビーム径 $W_P = 1.6\text{mm}$) を一定とし, アルミニウム側から, 走査ピッチを順次小さくした時の表示画像の変化を(a)に示す. 走査ピッチが小さくなるほど欠陥像の輪郭が鮮明となり, 寸法の小さな欠陥像のコントラストも

向上した. これに対応して, (b)のエコー高さの走査グラフも折れ線から滑らかな曲線に変化した.

各画像を比較すると, 走査ピッチが0.5mm以下では, 走査グラフの形が一定しており, 実験的に求めた適正走査ピッチの上限は有効ビーム径の約1/3と推定される.

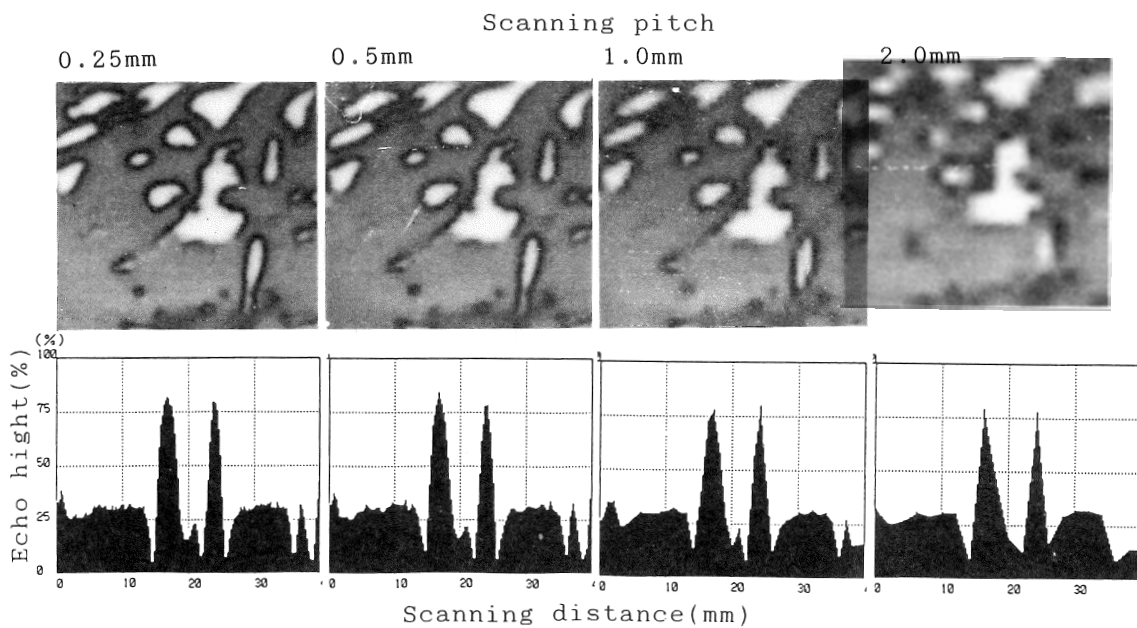


Fig.3 The effects of scanning pitch on ultrasonic image and scanning graph.

Fig. 4 と 5 は、周波数の異なる探触子による超音波画像を対比して示した。

図中、左側の列は、アルミニウム側からの探傷結果を、右側は銅側からの探傷結果を示す。各図において、白い部分がエコー高さが高く、いわゆる欠陥である。周波数が高くなるほど小さな欠陥まで検出された。

アルミニウム側からの画像と銅側からの画像と比較すると銅側から探傷した方が小さな欠陥まで検出されており、検出された欠陥の数も多かった。アルミニウム側から探傷した画像では欠陥部分（未接合部）の境界において、エコー高さが極端に低下し、黒い輪郭線として観察された。同じ部分を銅側から探傷した画像では、黒い輪郭線の部分も欠陥像に含まれて表示されていた。欠陥像の周辺に黒く輪郭線が現れる現象は、アルミニウム側から探傷した時に特有であった。音響インピーダンスの関係で、完全接合部の反射波に対し、欠陥部の反射波の位相が反転する。欠陥の周辺部に超音波が入射すると、欠陥部と完全接合部で同時に超音波が反射し、超音波ビーム内の完全接合部の反射波の位相はそのまま、欠陥部の位相は反転する。このため、両反射波が相殺されて生じる現象と考えられる。

Fig. 4 の画像に注目すると、5.3MHz及び9.9MHzのいずれの場合にも、銅側からの画像で白い点状の小さな欠陥が検出されたが、アルミニウム側からの画像では、健全部よりエコー高さが低下し、黒い点として観察された。この現象も超音波ビーム内の位相反転による干渉現象と考えられる。

Probe	aluminum side	copper side
2.25 MHz $f_0 = 2.3 \text{ MHz}$ $X_0 = 72 \text{ mm}$ $W_0 = 2.5 \text{ mm}$		
5 MHz $f_0 = 5.6 \text{ MHz}$ $X_0 = 58 \text{ mm}$ $W_0 = 1.6 \text{ mm}$		
10 MHz $f_0 = 9.9 \text{ MHz}$ $X_0 = 84 \text{ mm}$ $W_0 = 1.0 \text{ mm}$		

Fig. 4 Ultrasonic images of specimen No.1 using various frequencies.

Probe	aluminumu side	copper side
2.25 MHz $f_0 = 2.3 \text{ MHz}$ $X_0 = 72 \text{ mm}$ $W_0 = 2.5 \text{ mm}$		
5 MHz $f_0 = 5.6 \text{ MHz}$ $X_0 = 58 \text{ mm}$ $W_0 = 1.6 \text{ mm}$		
10 MHz $f_0 = 9.9 \text{ MHz}$ $X_0 = 84 \text{ mm}$ $W_0 = 1.0 \text{ mm}$		

Fig.5 Ultrasonic images of specimen No.2 using various frequencies.

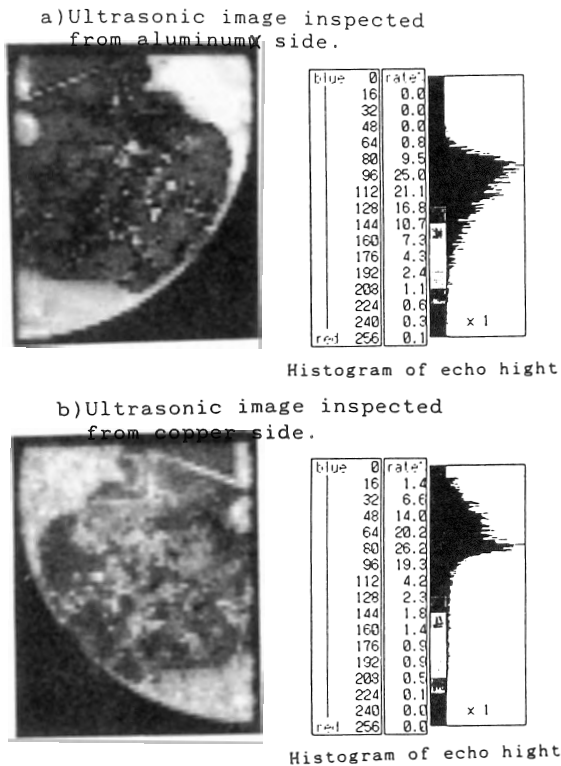


Fig. 6 The effects of acoustic impedance on ultrasonic images.

Fig. 6は、探傷周波数5.3MHzで、アルミニウム側と銅側からの探傷結果を対比させたものである。(a)と(b)の両画像中において、対応する位置に長方形の領域を設定し、領域内にある画素のエコー高さの度数分布を求めた結果である。(a)のアルミニウム側からの面積率は最頻度のエコー高さ(完全接合部に対応)よりも低い側に分布した。反対に、(b)の銅側からの結果は、最頻度のエコー高さより高い側に分布していた。

このことは、有効ビーム径より寸法の小さい欠陥が存

在すると、エコー高さは、接合材の音響インピーダンスの組合せにより、完全接合部のエコー高さより大きくなったり、小さくなったりすることを示しており、探傷に使用する探触子のビーム径の選定が重要であることを示唆している。

4 結 言

超音波Cスコープ法により得られる画像に影響を及ぼす因子として、探傷周波数、超音波有効ビーム径、走査ピッチ、音響インピーダンスなどについて検討した結果、結論は次のようになる。

1. 有効ビーム径が大きくなると、比例的に欠陥像も不鮮明になる。そのため、最小の有効ビーム径になるように水距離を選ぶ必要がある。
2. 走査ピッチは有効ビーム径の約1/3程度を選択すればよく、これより走査ピッチが細かい場合、画質の向上は認められなかった。
3. 探傷周波数が高いほど欠陥の分解能が向上した。
4. ビーム径よりも小さな欠陥を探傷した場合、アルミニウム側から探傷すると完全接合部のエコー高さより欠陥エコー高さは低く、銅側から探傷すると欠陥エコー高さは、完全接合部のエコー高さよりも高かった。
5. アルミニウム側から探傷すると小さな欠陥は完全接合部と判断する恐れがあり、接合材の音響インピーダンスが異なる場合、探傷結果を評価するときには注意が必要である。

参 考 文 献

- 1) 日本学術振興会製鋼第19委員会編, "超音波探傷法", 日刊工業新聞社(1974), p. 268.
- 2) 木村勝美, 福原照明, 非破壊検査, 31(1982), 2.
- 3) 仙田富男, 廣瀬貞雄, 裏垣 博: 非破壊検査, 32(1983), 136.

Study on Evaluation of Bonded Interface Using Ultrasonic Imaging

Shigeki MORIYAMA

Production Technology Department,
Hyogo Prefectural Institute of Industrial Research
Yukihira-cho, Suma-ku, Kobe, 654, JAPAN.

An ultrasonic imaging as non-destructive evaluation method has been employed for the evaluation of the defects in the bonded interface which were soldered between aluminium plate and copper plate. Studies of suitable test condition, beam diameter, scanning pitch and frequency for detecting defects were carried out.

- 1) The minimum size (1 mm) of the beam diameter is necessary.
- 2) It is most suitable to select the scanning pitch $1/3$ or less of the beam diameter.
- 3) The resolution was improved by high frequency (10 MHz).
- 4) It is a problem that the evaluation of the defects in the interface when the ultrasonic impedance differs in materials.

KEY WORDS: Ultrasonic imaging, Bonded interface, Solder,
Non-destructive evaluation

アルミナウイスカーによるジルコニアの強化

(1992年7月1日 受理)

後藤浩二, 玉利信幸^{*1}, 近藤 功^{*1}, 田中隆裕^{*1}, 小瀬三郎^{*2}

ジルコニア($ZrO_2-3mol\%Y_2O_3$)を強化するため, α 型アルミナウイスカーを添加してホットプレス法(1773K, 30MPa, 1.8ks)により複合セラミックスを作製し, その機械的性質について検討した. 本焼結条件下では, 相対密度が99%以上の緻密な複合体が得られた.

α 型アルミナウイスカーの添加は, 室温における曲げ強度を向上させた. 一方, 1473Kにおける高温曲げ試験では, 単体のジルコニアが塑性変形して曲がったのに対し, 複合体は, 約300MPaの強度を維持していた. 弾性率および硬度は, アルミナウイスカーの添加量の増加とともに直線的に増加した. 破壊靱性もまたアルミナウイスカーの添加量の増加とともに増大し, 40vol%の添加では, 単体の場合の1.3倍に相当する値(約 $5.4MPa\cdot m^{1/2}$)を示した. これは, ウイスカー複合によるクラックディフレクションとウイスカーのプルアウトによる影響であるものと思われる.

キーワード: ジルコニア, アルミナウイスカー, 複合セラミックス, ホットプレス, 機械的性質

1 緒言

セラミックスは, その耐熱性および耐薬品性の特長を持つことから, 構造材料の分野において, 金属, プラスチックに次ぐ素材として注目を浴び, 幅広い応用が期待されている. しかしながら, 現在, この分野で応用が進んでいるのは, 切削工具, メカニカルシール等の用途に限られており, 熱機関部材をはじめ, 苛酷な環境下で使用される構造部材への本格的な応用に至っていない. これは, セラミックスが硬くて耐摩耗性に富む反面, 機械的および熱的衝撃に対する抵抗が小さく, また, 靱性が低い脆性材料であることに起因している.

このため, セラミックス複合材料に見られるような繊維あるいはウイスカーによる複合化が, セラミックスの脆さを改善するひとつの試みとして期待されている^{1,2)}.

Claussen³⁾らと近藤⁴⁾らは, 3mol% Y_2O_3 を固溶するジルコニア(Z-3Yと略記する)に炭化ケイ素(SiC)のウイスカーを添加することによりジルコニア複合体の破壊靱性の向上を認めている. しかし, それらの室温および高温における曲げ強度は, ウイスカー添加量の増加とともに減少した. 彼らは, これをSiCウイスカーとZ-3Yマトリックスのサーマルミスマッチ($\alpha_{Z-3Y}=10\times 10^{-6}/K$, $\alpha_{SiC}=4.7\times 10^{-6}/K$)が大きいことに起因し

ていると考えている^{3,4)}.

そこで, 我々は熱膨張係数がSiCに比べてZ-3Yのそれに近い α アルミナ(Al_2O_3)ウイスカー($\alpha=8.1\times 10^{-6}/K$)を補強材として使用し, 得られたZ-3Y/ Al_2O_3 ウイスカー複合セラミックスの曲げ強度や破壊靱性などの機械的性質について検討した.

2 実験方法

2.1 原料

本研究で用いたジルコニア粉は, 東洋曹達工業(株)製のTZ-3Y[®]で, 3mol% Y_2O_3 を固溶した平均粒径 $0.3\mu m$ の粉末である. また, Al_2O_3 ウイスカーは, アルミニウムボレイトウイスカー(四国化成(株)製アルボレックスG[®] 9 $Al_2O_3\cdot 2B_2O_3$)を1773Kで259.2ks, 大気中で熱分解することによって作製した⁵⁾. 得られた Al_2O_3 ウイスカーのSEM写真をFig. 1に示す.

ウイスカーは, X線回折法および電子線回折法により, α 相の単結晶であることが確認された. それらは, 平均径 $1\mu m$, 長さが $10\sim 20\mu m$ であった.

2.2 複合体の作製

秤量したZ-3Yと Al_2O_3 ウイスカーをアルミナボール, 純水とともにポリエチレン容器に入れ, ボールミルにより混合した. その後, 吸引ろ過, 乾燥し, さらに16メッシュ(開口径1mm)のふるいに通して得られた混合粉末を原料とした. また, Al_2O_3 ウイスカーの添加量を0, 10, 20, 40vol%と変化させた.

機械金属工業指導所

* 1 大阪工業技術試験所 〒563 池田市緑丘

* 2 (株)ニッカトー 〒590 堺市遠里小野町

それらの混合物を黒鉛型内に充填し、ホットプレスにより焼結した。焼結手順は、あらかじめ 30MPaの一定圧力を負荷した後、昇温速度1~1.2K/sで1773Kまで上げ、その温度で 1.8ksの間保持した。終了後、直ちに圧力を解除すると同時に、自然放冷した。得られた焼結体は、20×40×5mm の大きさであった。

2.3 焼結体の特性測定

得られた焼結体を、#200のダイヤモンドホイールで研削し、アルキメデス法⁶⁾によりそれらの密度を測定した。

また、ダイヤモンドカッターにより切断後、#200ダイヤモンドホイールで1×5×40mmになるよう長手方向に研磨を行った。得られた試験片の弾性率を、曲げ共振法⁷⁾により測定した。

X線回折測定には、CuK α 線を用いた。ホットプレスの加圧方向に対して垂直な試料面について測定を行い、得られた回折線の積分強度から結晶相の体積分率を求めた。

さらに、焼結体から3×4mm角の試験片を切り出し、その引張り面を#800のダイヤモンド研磨板で仕上げた後、曲げ試験⁸⁾を行った。曲げ試験は、3点曲げ法により、室温および1273, 1373, 1473Kで行った。高温での測定は、所定の温度に 0.6ksの間保持した後試験を行った。

破壊靱性は、ビッカース硬度試験機を用いて 294N, 30sの条件のもとで、圧子圧入法(IF法)⁹⁾により測定を行った。また、比較のため予き裂導入破壊試験法(SEPB法)⁹⁾による測定も行った。試験片には、ホットプレス方向に垂直な試料面を1 μ mのダイヤモンドペーストで鏡面仕上げしたものを使用した。

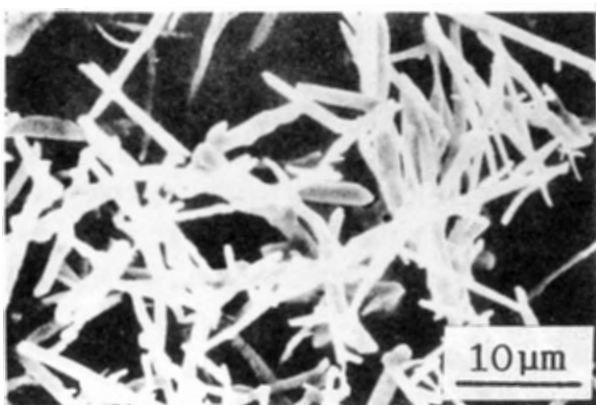


Fig. 1 SEM micrograph of Al₂O₃ whiskers used in this study.

3 実験結果および考察

3.1 密度

ホットプレス法により得たZ-3Y単体とAl₂O₃ウイ

スカーを添加した複合体の密度の測定結果をFig. 2に示す。ここで、図中の実線はZ-3Yの密度を6.05g/cm³、Al₂O₃ウイスカーの密度を3.98g/cm³として算出した理論密度であり、数字は緻密化の程度を表す相対密度である。

Al₂O₃ウイスカーの密度がZ-3Yの密度より小さいため、添加量が増えるにしたがって複合体の密度は減少している。その減少はほぼ直線的であった。このことと相対密度が99%以上であることから、得られた複合体はAl₂O₃ウイスカーの添加量にかかわらず、ほぼ緻密化が達成されていることがわかる。

3.2 X線回折

原料粉末、焼結体単体および複合体の結晶相は、正方晶に単斜晶が若干含まれた正方晶-単斜晶混合系であることがわかった。その単斜晶は、ほとんどの試料について約10vol%含まれていた。これは、Gravieらの式¹⁰⁾から算出した原料のジルコニア粉末の値と同じであった。

3.3 弾性率

Z-3Y単体の弾性率およびAl₂O₃ウイスカーを添加した複合体の弾性率をFig. 3に示す。弾性率はウイスカーの添加量の増加に伴い、直線的に増加した。これは、Al₂O₃の弾性率がZ-3Yのそれよりも大きいためである(Al₂O₃:385GPa, Z-3Y:205GPa)。

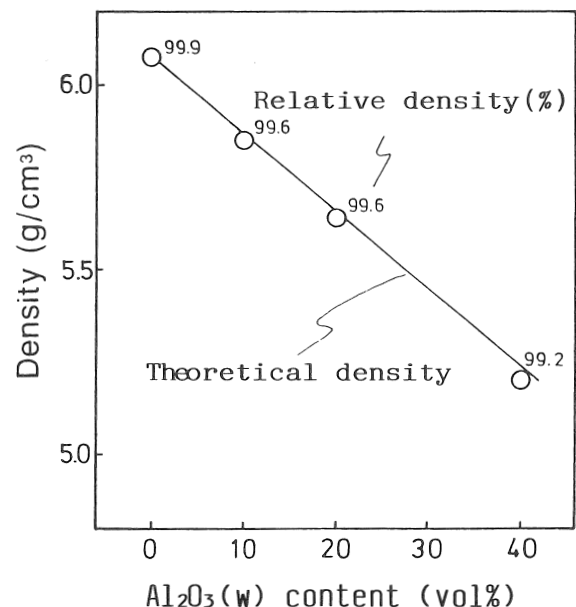


Fig. 2 Effect of Al₂O₃ whisker content on the density of ZrO₂-3mol%Y₂O₃/Al₂O₃ whisker composites.

3.4 曲げ強度

3.4.1 室温曲げ強度

室温における単体と複合体の曲げ強度をFig. 4に示す。Al₂O₃ whiskerを10vol%添加すると曲げ強度は急激に増加し、20vol%を越えるとその増加は緩やかになった。Z-3 Y単体の940MPaから、そのほぼ1.3倍にあたる1180MPa(40vol%添加)へと、Al₂O₃ whiskerの添加量の増加とともに曲げ強度は向上した。

20vol%と40vol%のAl₂O₃ whiskerの添加量における曲げ強度の間にはほとんど差が認められなかった。その原因はZ-3 YとAl₂O₃のサーマルミスマッチによる影響であろうと推察される。Phillipsの式¹¹⁾から計算したところ、サーマルミスマッチによりジルコニアマトリックス側にかかる引張り応力はAl₂O₃ whisker添加量20vol%と40vol%で各々150MPaと260MPaである。

Z-3 Y/SiC whisker複合体の場合でも、室温曲げ強度はwhiskerとマトリックスの大きなサーマルミスマッチにより、whisker添加量の増加にともなって減少する傾向が認められている^{3, 4)}。

Fig. 5は、Z-3 Y単体とAl₂O₃ whisker添加量40 vol%の複合体の曲げ試験を行った後の破断面のSEM写真である。

一般に、whiskerの添加によるマトリックスの粒成長抑制は、whisker強化型複合セラミックスの曲げ強度の向上に寄与する。

しかしながら、この複合体に見られるジルコニア粒子は、whiskerを添加していないZ-3 Y単体の粒子とほぼ同じ大きさであり、同程度に成長していた。この現象はB₄C/SiC whisker系複合セラミックスにおいても認められている¹²⁾。

つまり、Al₂O₃ whiskerの添加によって、ジルコニアの粒成長抑制は行われておらず、この場合の複合体の曲げ強度の向上は、whiskerとZ-3 Yマトリックスの間で強い結合が生じていることを示唆している。

3. 4. 2 高温曲げ強度

Z-3 Y単体とAl₂O₃ whiskerを40vol%添加した複合体の1273, 1373, 1473 Kで高温曲げ試験を行った結果をFig. 6に示す。

高温では単体も複合体も極端に劣化し、ほぼ同じ強度(約300MPa)を示した。

しかし、1473 Kの曲げ試験では、Z-3 Y単体は塑性変形を起し、破断を起さずに曲がった。これに対し、Al₂O₃ whiskerを40vol%添加した複合体は、1473 Kにおいてもなお1273 Kにおける強度(約300MPa)を維持し、破断した。

Claussen³⁾らは、30vol%のSiC whiskerを添加したZ-3 Yが1273 Kにおいて、Z-3 Y単体の2倍の曲げ強度を示したことを報告し、近藤⁴⁾らは、同様の複合体が

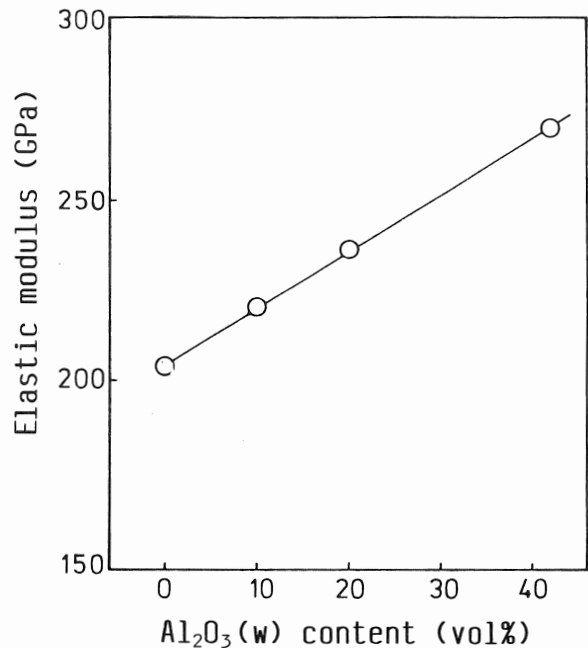


Fig. 3 Effect of Al₂O₃ whisker content on the elastic modulus of ZrO₂-3mol%Y₂O₃/Al₂O₃ whisker composites.

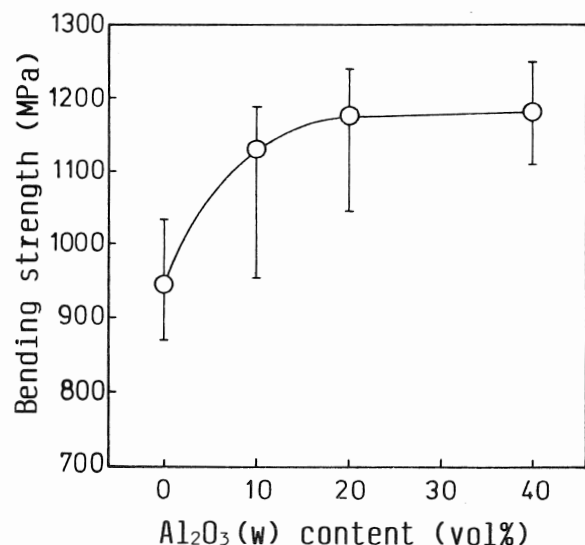


Fig. 4 Effect of Al₂O₃ whisker content on the bending strength of ZrO₂-3mol%Y₂O₃/Al₂O₃ whisker composites at room temperature.

高温曲げ試験中に、whiskerとマトリックスのサーマルミスマッチによる残留応力の影響で複合体表面にクラックが発生し、Z-3 Y単体より低い強度を示したことを報告している。このように相反する現象が報告されているなか、我々の実験では、クラックこそ発生しなかったが、近藤らとよく似た現象を示した。

3.5 ビッカース硬さ

Z-3Y単体とそれに Al_2O_3 whiskerを添加した複合体のビッカース硬さの変化をFig. 7に示す。硬度も弾性率と同様 whisker添加量に依存し、Z-3Y単体の12.3GPaから Al_2O_3 whisker添加量40vol%の複合体の13.6GPaへと直線的に増加した。

3.6 I F法による破壊靱性(K_{IC})

焼結した各々の試料について破壊靱性試験を行った。その結果をFig. 8に示す。

Z-3Y単体は、I F法では $3.9MPa \cdot m^{1/2}$ 、SEPB法では $3.6MPa \cdot m^{1/2}$ の破壊靱性値を示した。この破壊靱性

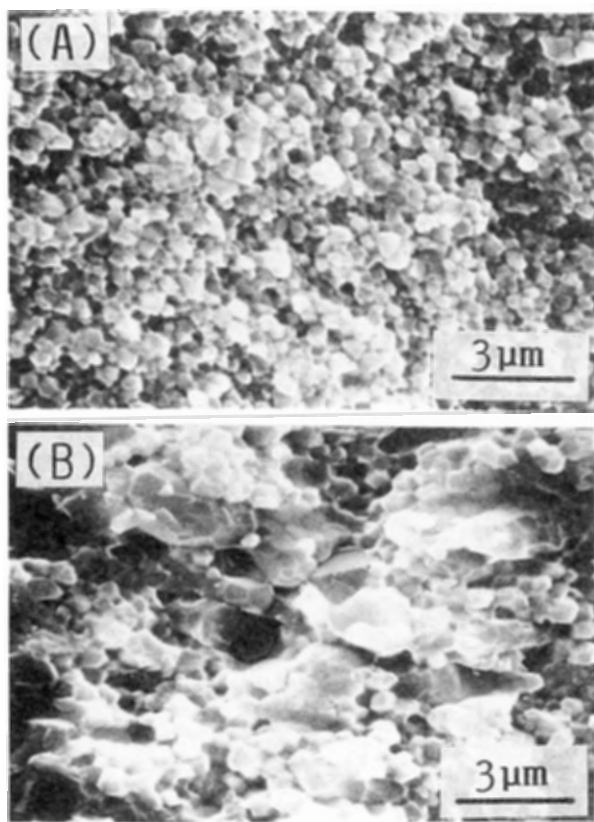


Fig. 5 SEM micrographs of fractured surfaces of $ZrO_2-3mol\%Y_2O_3$ (A), and $ZrO_2-3mol\%Y_2O_3/Al_2O_3$ whisker composite with 40 vol% Al_2O_3 whiskers(B).

値もwhisker添加量とともに増加し、 Al_2O_3 whisker添加量40vol%の複合体では、I F法で $5.5MPa \cdot m^{1/2}$ 、SEPB法で $5.2MPa \cdot m^{1/2}$ であった。

Claussenら³⁾や近藤ら⁴⁾は、30vol%のSiC whiskerを添加したZ-3Y複合体は単体の約1.7倍の破壊靱性値を示したと報告している。

Fig. 9は、Z-3Y単体と Al_2O_3 whisker添加量40 vol%の複合体におけるビッカースの圧痕からのクラック進展状況をSEM観察したものである。

Z-3Y単体の場合はほとんど直線的にクラックが成長しているが、whisker複合体においてはクラックの屈曲が見られる。この複合体では、whiskerとマトリックスの間に強固な結合が生じていると考えられるが、Fig. 5に見られるように、whiskerのプルアウトもいくらか観察される^{1,3)}。

一般的にwhisker複合における高靱化の機構として次のようなことが考えられている。

①クラックディフレクション

マトリックスと分散相(whisker)の靱性や熱膨張率などの性質の違いや、両者の界面状態などが原因でクラックが分散相の周りをジグザグに折れ曲がって進む。

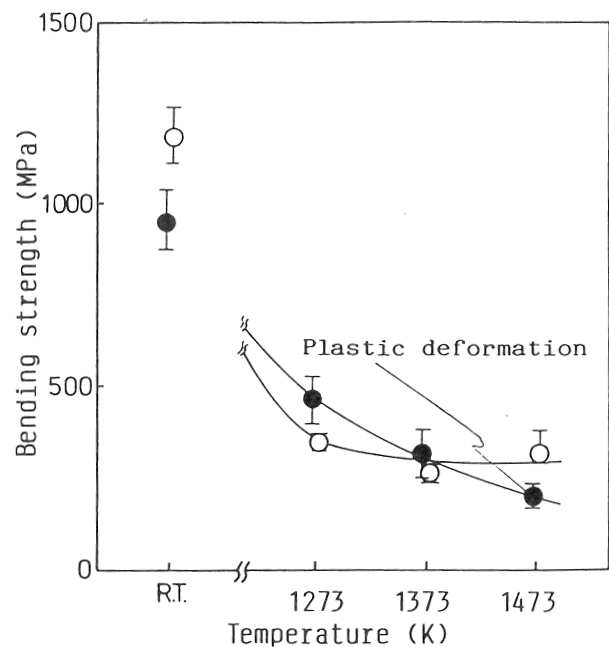


Fig. 6 Bending strength of $ZrO_2-3mol\%Y_2O_3$ (●) and $ZrO_2-3mol\%Y_2O_3/Al_2O_3$ whisker composite(○) at high temperature.

これによりクラック伝播に必要なエネルギーが散逸して靱性が向上する。

②プルアウト

クラックが、whiskerの存在する部分を伝播する際に隙間が生じる。その分だけwhiskerがマトリックスから引き抜かれる。whiskerが引き抜かれる仕事量だけ、エネルギーが消費され靱性が向上する。

したがって、靱性の増大は、 Al_2O_3 whiskerによるクラックディフレクションとwhiskerのプルアウトによるものと結論できる。

また、X線回折では曲げ試験後の複合体破断面にジルコニアの相変化は認められなかった。これは、Claussen

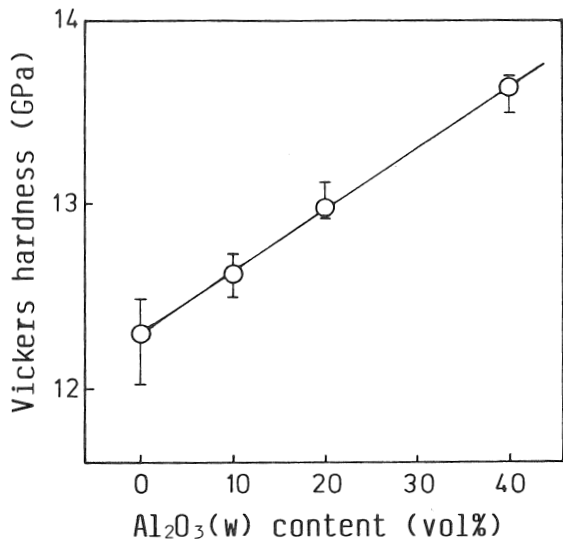


Fig. 7 Effect of Al₂O₃ whisker content on Vickers hardness of ZrO₂-3mol%Y₂O₃/Al₂O₃ whisker composites.

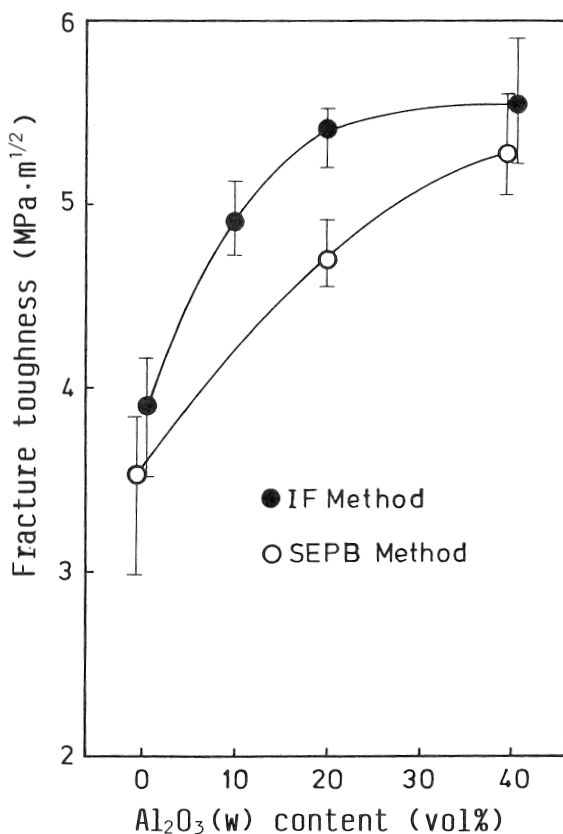


Fig. 8 Effect of Al₂O₃ whisker content on fracture toughness of ZrO₂-3mol%Y₂O₃/Al₂O₃ whisker composites.

らや近藤らの結果^{3), 4)}と同じである。

さらに, Fig. 3に見られる弾性率の増加も靱性の向上に幾分寄与しているものと考えられる。

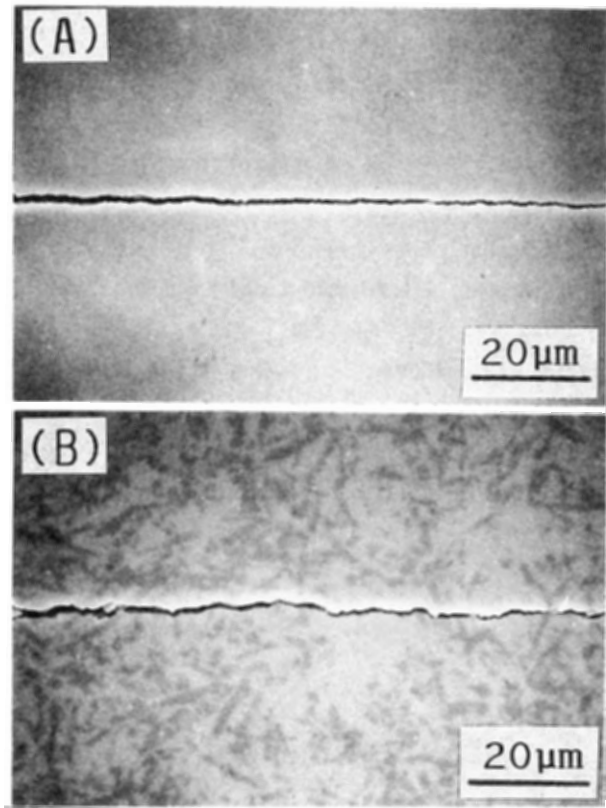


Fig. 9 Crack extension from corner of Vickers indentation in ZrO₂-3mol%Y₂O₃(A), and ZrO₂-3mol%Y₂O₃/Al₂O₃ whisker composite with 40 vol% Al₂O₃ whiskers(B).

4 結 言

10~40vol%のAl₂O₃ウィスカーを添加したZ-3Yを1773K, 1.8ks, 30MPaの条件でホットプレス成形し, その複合体の曲げ強度, 破壊靱性等を測定した. その結果, 次の知見を得た.

1)ホットプレス法により, ウィスカーが均一に分散した緻密なZ-3Y/Al₂O₃ウィスカー系複合体を得ることができた.

2)得られたいずれの焼結体も, 単斜晶を約10vol%含む正方晶-単斜晶混合系であることがわかった.

3)弾性率および硬さは, 焼結体が緻密化されているため, Al₂O₃ウィスカーの添加量とともに直線的に増加した.

4)Al₂O₃ウィスカーの添加は曲げ強度を向上させ, 40vol%では単体の強度の約1.3倍にも増加した.

5)高温における曲げ強度は, 単体の場合, 温度とともに低下し1473Kでは塑性変形を起こした. これに対し, 複合体は, 1473Kにおいても1273Kにおける強度を維持していた.

6)破壊靱性および弾性率は, Al₂O₃ウィスカーの添

加とともに向上し、その高靱化の機構は、クラックディフレクションやプルアウトなどによる破壊エネルギーの増加によることがわかった。

参考文献

- 1) 玉利信幸, セラミックス, 22(1987), 502.
- 2) P. F. Becher, J. Am. Ceram. Soc., 74(1991), 255.
- 3) N. Claussen, K. L. Weiskopf and M. Ruhle, J. Am. Ceram. Soc., 69(1986), 288.
- 4) 近藤 功, 玉利信幸, 大工試季報, 39(1988), 77.
- 5) K. Okada, H. Mutoh, N. Otuka and T. Yano, J. Mater. Sci. Lett., 10(1991), 588.
- 6) JIS R 2205 耐火れんがの見掛気孔率・吸水率及び比重の測定方法
- 7) JIS R 1602 ファインセラミックスの弾性率試験方法
- 8) JIS R 1601 ファインセラミックスの曲げ強さ試験方法
- 9) JIS R 1607 ファインセラミックスの破壊靱性試験方法
- 10) R. C. Garvie and P. S. Nicholson, J. Am. Ceram. Soc., 55(1972), 303.
- 11) D. C. Phillips, "Handbook of Composites", Vol. 4, Ed. by A. Kelly and S. T. Milenko, Elsevier, (1983), p. 373.
- 12) 玉利信幸, 小林博之, 田中隆裕, 近藤 功, 小瀬三郎, 日本セラミックス協会学術論文誌, 98(1990), 1159.
- 13) 堂山昌男, 山本良一編, "材料テクノロジー(17) 複合材料", 東京大学出版会, (1988), p. 166.

Reinforcement of Zirconia Composites by Alumina Whiskers

Kohji GOTOH, Nobuyuki TAMARI^{*1}, Isao KONDOH^{*1},
Takahiro TANAKA^{*1}, and Saburoh Kose^{*2}

Technical Center for Machinery and Metals,
Hyogo Prefectural Institute of Industrial Research,
Hirata aza Huke, Miki, 673-04, JAPAN

^{*1} Government Industrial Research Institute, Osaka,
Midorigaoka, Ikeda, Osaka, 563, JAPAN

^{*2} Nikkato Corp.
Onomati, Tohzato, Sakai, Osaka, 590, JAPAN

Zirconia(3 mol% Y₂O₃) composites reinforced with 10, 20 and 40 vol% α -alumina whiskers were prepared by hot-pressing at 1173K under 30 MPa for 1.8 ks, and the mechanical properties were measured. The α -alumina whiskers used were fabricated by thermal decomposition of aluminium oxide borate(9Al₂O₃ 2B₂O₃) whiskers at 1773K for 259.2ks in an atmosphere of air. Almost full dense composites (relative density>99%) were obtained by hot-pressing at 1723K. Improvement of bending strength at room temperature was observed because of adding the whiskers. Fracture of zirconia at 1473K showed plastic deformation and bent. The composites revealed a strength of about 300 MPa. Elastic modulus and Vickers hardness increased linearly with increasing whisker content. As the whisker content increased, fracture toughness also increased due to crack deflection by existence of whiskers and pull-out of whiskers, and showed the maximum value (about 5.4 MPa m^{1/2}) at the whisker content of 40 vol%, which was 1.3 times as large as that of zirconia.

KEY WORDS: Zirconia, Alumina whiskers, Composite ceramics, Hot-pressing,
Mechanical properties

超音波糊付け糸の物性評価

(1992年7月6日 受理)

佐伯光哉, 小紫和彦, 中野恵之, 太田健一^{*1}

たて糸糊付けにおいて、糊剤の浸透が十分でない糸素材の浸透性を促進するため、超音波を利用した糊付け方法について研究した。糊付けは糊槽内で超音波を照射しながら、糊液の濃度を3段階、超音波の強さを6段階に変化させて計18種類の条件で行った。試料糸については着糊率、耐摩耗性、引張特性を評価した。その結果、超音波入力300~400W付近で摩耗寿命と初期の弾性値が最大となった。この結果は、超音波照射により、糊剤の浸透が促進されたことを示唆するものである。

キーワード： 糊付け, 超音波, 耐摩耗性, 浸透

1 緒言

最近、織物素材として、疎水性の合成繊維からなる紡績糸、合成繊維と羊毛などの天然繊維からなる複素材糸、染料固着処理により疎水化した先染糸などが多用される傾向がある。これらの糸は、従来の糊付け方法では糊剤が十分浸透しない。しかし、糊剤の浸透状態は、糊付け糸の物性に密接な関係があることが報告されている¹⁾。糊付けされたたて糸は製織の際、ヘルド、レースなどから摩擦を受けるが、糊剤の浸透が十分でないものは繊維の滑脱による伸び、毛羽立ちが発生しやすく、開口不良、浮き織れ、さらにたて糸切れなどの問題発生につながる。

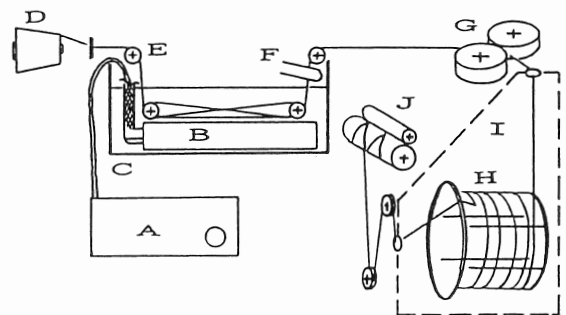
これらの問題を防止するため、糊付け時に浸透性を物理的に促進する方法として、超音波を利用する方法²⁾が考案されているが、実際に糊付けを行い、その効果について検討した報告はない。この方法は、超音波を糊液中で発生させるときに生ずるさまざまな作用を利用し、浸透性を促進させようとするものである。超音波による作用は、その多くが超音波により発生する空洞現象に起因することが知られている³⁾。これは、無数の真空の空洞が発生して崩壊する状態が繰り返される現象で、空洞が崩壊する際には強力な衝撃波が発生し、脱気作用、分散作用などを生ずる。このように超音波による作用を利用すれば、糸の繊維間に混入した気泡の脱気、および糊液の糸内部への浸透を促進させることが可能と考えられる。

本研究は、超音波を利用した糊付けのモデル実験を行い、糊付け糸の物性評価から超音波照射の影響を検討した。

2 実験

2.1 装置

試作した超音波糊付け装置をFig.1に示す。装置は超音波を発生しながら糊付けを行う糊槽と、一本糊付け機を利用した、絞り、乾燥、巻取りの各部分から構成されている。



A. Generator B. Transducer C. Sizing box
D. Cheese E. Guide pulley F. Squeeze device
G. Squeeze roller H. Reel I. Dry room J. Winder

Fig. 1 Schematic illustration of ultrasonic sizing apparatus.

超音波発生装置は電気信号を発生する発振器と振動エネルギーに変換する振動子に分かれている。発振器は、発振周波数28KHzで、出力は定格で最大1200W(最良の負荷状態を想定した時の許容最大出力)で連続可変できる。振動子の有効照射面積は1200cm²(40cm×30cm)であり、超音波発生装置の強さを示すパワー密度(単位照射面積あたりの出力)は最大で1.0W/cm²となる。発振周波数は、

繊維工業指導所

* 1 神戸山手女子短期大学 〒650 神戸市中央区諏訪山町

糊液などの粘性液中においても減衰が少ない⁴⁾とされる周波数を選択した。糸の被照射距離は糸を糊液中のガイドプーリーでターンさせて約120cmとした。また、ガイドプーリーは上下の位置調整が可能である。

2.2 試料

2.2.1 原糸

糊付けする原糸は綿20番手単糸、生糸（なまいと、未精練糸）を用いた。精練していない綿生糸は綿ロウと呼ばれる植物油が付着している⁵⁾ため、通常の糊付け方法では糊剤の付着と浸透性は十分ではない。

2.2.2 糊剤と糊剤の安定性

糊剤としては、ユニチカポバールUP-180G（以下PVAと称する。平均重合度:1800、ケン化度89%）を使用した。この糊剤は疎水性の素材糸の糊付けに使用される、接着力のある高粘度型のポリビニルアルコール糊剤である。

超音波糊付けにおける糊剤の安定性を確認するため、超音波照射時の分子量の経時変化を測定した。10.0wt%のPVA糊液について、発振器から振動子への超音波電気信号入力400Wで、超音波を60分間照射した場合の分子量変化を、ゲル透過クロマトグラフィ法により測定した。Table 1に分子量の経時変化を示す。

Table 1 Effect of treating time with ultrasonic on molecular weights of polyvinylalcohol. (Mw: weight average molecular weight, Mn: number average molecular weight)

Treated time(min)	0	20	60
Mw	85,000	69,000	67,000
Mn	28,000	24,000	22,000
Mw/Mn	3.1	2.9	3.0

超音波照射などのメカノケミカルな作用による分子破断の進行過程においては、分子量分布の広がり程度を示すMw/Mn比において変化が現れ、最終的にある一定の値に漸近する⁶⁾傾向があることが報告されている。しかし、実験の結果からはMw/Mn比において有為な変化は認められない。また、PVAなどの分子破壊などで報告されている超音波の発生条件は周波数150KHz以上⁷⁾であり、今回の実験での超音波発生条件は周波数28KHzであるため、分子量の安定を確認した超音波発生条件内であれば、PVA糊液の物性に著しい影響を及ぼすことはないと考えられるので、本研究の糊剤として使用した。

2.3 糊付け方法

2.3.1 糊付け方法

糊付け方法はFig. 1のように糸を仕掛け、糸の速度40m/min、糊液温度50°C、絞りローラの接圧2.4kgf/cmで、超音波を発生させながら糊付けを行った。

糸の速度は、照射時間を長くした方が超音波照射効果があると推測されるが、業界で行われている糊付けスピードが一般に40~60m/minなので、実用化を考慮して糸速度を40m/minに設定した。糸が超音波照射を受ける距離は120cmであることから、超音波処理される時間は、1.8秒となる。また、糊付け温度は乾燥効率、糊液の粘度の面から50°C以上の温度が望まれるが、超音波振動子の長時間使用した際の耐熱性を考慮して、糊液温度は50°Cとした。

糊付け要因として、糊液の濃度について3段階、超音波の強さについて6段階に変化させ、計18種類の条件で糊付けを行った。濃度の設定は、一本糊付け法では8~10%の着糊率が最適であるので、経験から従来の糊付け方法でこの範囲の着糊率になる糊液濃度として、5.0、5.5、6.0%の3段階の濃度を選定した。また、超音波の強さは、発振器の出力範囲内で6段階(照射しない場合を含む)を設定した。

2.3.2 超音波の照射条件の検討

超音波を効率よく糊付け中の糸に照射させるためには、糊槽中の液面と振動子間の距離、糸の糊付け位置などの最適環境を設定する必要がある。液体中で超音波を発生させた場合、振動子にとって液体は負荷として作用するため、振動子の振動が効率よく液体に伝播しない。そのため、振動子の能率をあげるには、共振する液深を設定する必要がある⁸⁾。共振する液深とは、今回のように超音波を底面から照射する場合、振動子から液面への入射波と、液面からの反射波が液深方向に干渉して定常波が生じるときの液深をいう。定常波が発生したときは、液面が波だったり、空洞現象が見られる。

共振する液深の測定は、糊槽が満水となる液深130mm以

Table 2 Depth of water and PVA solution at resonance.

Depth (mm)	Water	5.0 wt% PVA sol.	5.5wt% PVA sol.	6.0wt% PVA sol.
No. 1	30.0	30.0	28.0	29.0
No. 2	64.0	61.0	59.0	58.0
No. 3	100.5	----	----	----

上になるように液体で満たし、超音波を発生させながら、排水口から測定液を排出し、波立ち、空洞現象の最も盛んになった液深を測定した。共振した液深において浅い方からNo. 1, 2, 3のように表記し、Table 2に示した。測定条件は周波数28kHz、液温50°Cのときの結果である。

共振する液深は、波長を λ としたとき $\lambda/2$ おきに現れる⁸⁾ため、Table 2の測定値の間隔も $\lambda/2$ となる。また水と糊液の場合で間隔が異なっているのは、超音波伝播の速度が異なるためである。実験ではTable 2に示した測定結果を基準に液深を設定した。

また、共振しているときに発生する定常波のため液深方向の位置によって音圧が異なる。定常波の音圧Pは一般に次式で表される⁹⁾。

$$P = -2\omega c A \sin \frac{2\pi}{\lambda} x \cdot \sin \omega t$$

ω : 角周波数 c : 液体の密度 A : 定数

x : 液面からの距離 t : 時間 λ : 波長

超音波による様々な作用の発生は音圧と関係³⁾がある。したがって、超音波照射による効果が最も期待できるのは、上式より音圧が最大となる位置であるので、 x が $\lambda/4$ の奇数倍となる位置である。ここで、Table 2の測定結果より、水、PVA糊液5.0, 5.5, 6.0%の場合の $\lambda/4$ は、それぞれ17, 15, 15mmとなる。

糊液などの粘性液体では伝播ロスがある⁴⁾ので液深はできるだけ浅い方がよいが、浅い方から第1番目の共振液深では、液流、振動により試料糸が移動しやすいため、今回の糊付け実験ではTable 2の第2番目の共振が見られる液深に合わせ、糸は液面から $\lambda/4$ の位置に設定して糊付けを行った。

2.4 評価方法

2.4.1 超音波の電氣的測定

超音波の強さの表示には、発振器から振動子への超音波電気信号入力（以下、超音波入力と略す）を用いた。そのため、テスター（日置電機機製デジタル・クランプ・オン・ハイ・テスター）を使用して電流・電圧を測定した。なお、液面の波立ちによる液深の変化から、振動子の抵抗値が変化し、入力にも変動が生じたので、5回の測定値を平均した。

2.4.2 音圧測定

液中における音圧と超音波入力との関係を把握しておくため音圧測定を行った。液温50°Cにおいて、水と6.0 wt%のPVA糊液の場合について行った。音圧の測定には音圧計（海上電気機製超音波メーター）を用い、2.3.2の条件で設定した糊付け位置における音圧を測定した。

2.4.3 着糊率の測定

着糊率の測定は、JIS L 1095-1990 7.27糊分の測定法

に従った。使用した糊剤はPVAなのでC法(炭酸ナトリウム法)にてPVA糊剤を糊抜き処理し、次式から着糊率を求めた。

$$S = \frac{W - W'}{W'} \times 100 (\%)$$

ここで、 S : 着糊率

W : 糊抜き前の絶乾質量

W' : 糊抜き後の絶乾質量

2.4.4 摩耗寿命の測定

摩耗寿命は蛭田式たて糸抱合力試験機（蛭田理研(株)製）を使用して測定した。この試験機は、たて糸の糊付け効果を評価するための試験機であり、機構的には糸摩耗試験機の一つである。実験では荷重を50gf、回転速度100rpmで摩耗試験を行い、試料糸10本の切断までの回転数の平均をその糸の摩耗寿命とした。

2.4.5 引張試験および微分弾性値の測定

引張試験は、全自動単糸強力引張試験機（敷島紡績(株)製ST-2000）を使用し、引張速度300mm/min、試験長500mmの条件で行った。

また、糊付け効果を明確に示すため、引張試験によって得られる荷重-伸び曲線から微分弾性値¹⁰⁾を求めた。これは引張試験結果の荷重-伸び曲線を伸びについて微分することにより得られるものである。

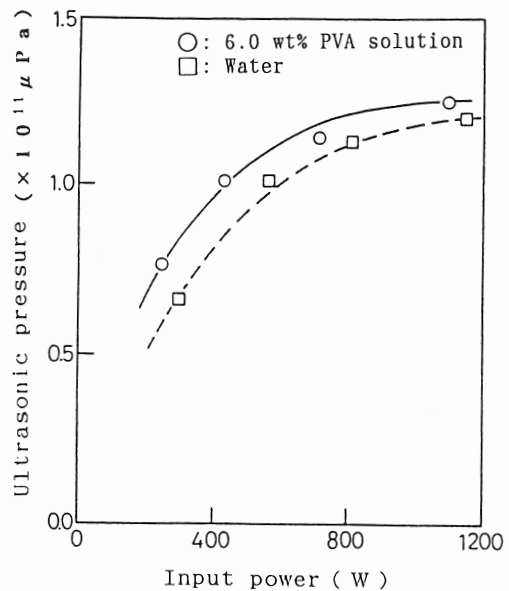


Fig. 2 Relation between ultrasonic pressure and input power for water and PVA solution.

3 結果と考察

3.1 音圧測定

Fig. 2は液中での音圧と超音波入力の関係を示したも

のである。PVA糊液と、水の音圧値では、液体の密度に起因すると考えられる差がある。これによると、超音波入力力が300~400Wまでは急激に音圧は大きくなっているが、それ以上では、緩やかに変化している。液中での音圧は、空洞現象の発生にも関係³⁾あるとされるので、糊付け糸の物性にも影響しているものと考えられる。

3.2 超音波入力と着糊率との関係

Fig. 3 に超音波糊付けした試料糸の着糊率と超音波入力との関係を示す。着糊率は糊液濃度が大きいほど増大

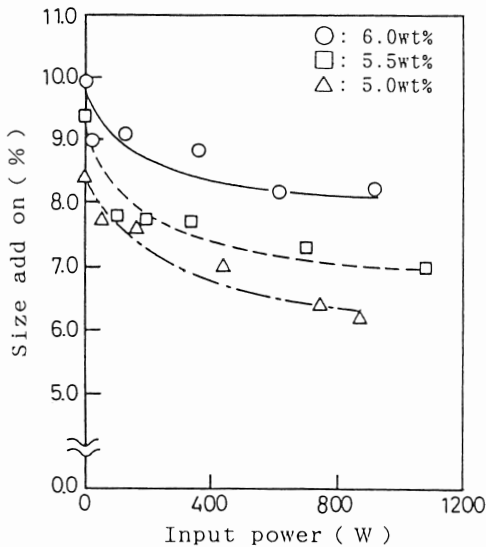


Fig. 3 Relation between size add on and input power for various size concentration.

し、超音波入力が増加するにつれて、着糊率は減少する傾向にある。この結果は、糊付け中の糸が糊液中から外に出るとき、振動により、糊液が大気中に飛散するためであり、超音波振動の大きさに応じて飛散量も大きくなるため糊液の持ち上がり量が小さくなり、着糊率も小さくなるものと考えられる。

3.3 摩耗寿命と着糊率および超音波入力との関係

Fig. 4 に摩耗寿命と着糊率との関係を示す。糊付け中に超音波照射を行ったもの、未照射のものを比較すると、超音波照射により着糊率が減少する傾向にあるが、摩耗寿命は向上した。たとえば、糊液濃度5.0wt%で糊付けを行った場合では、照射した場合の着糊率(約8.0%以下)の方が小さいが、未照射の試料糸よりも摩擦寿命が最大で約100回大きい。これは、超音波照射効果により糊剤の浸透状態に違いがあるためと考えられる。

Fig. 5 に超音波糊付け糸についての摩耗寿命と超音波入力との関係を示す。いずれの濃度の場合でも超音波照射したものは照射を行わなかった糊付け糸よりも摩耗寿

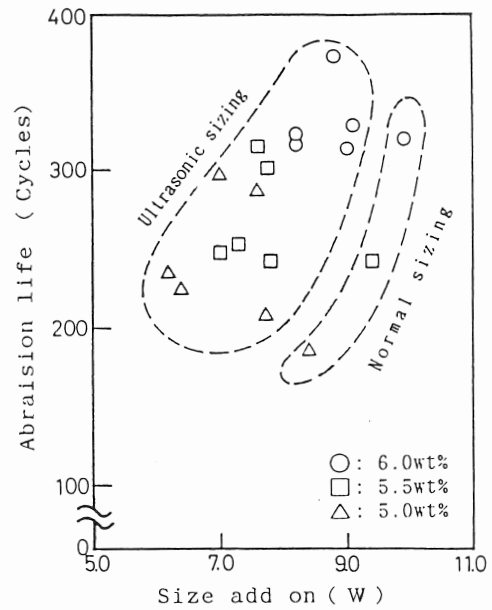


Fig. 4 Relation between abrasion life and size add on for various size concentration.

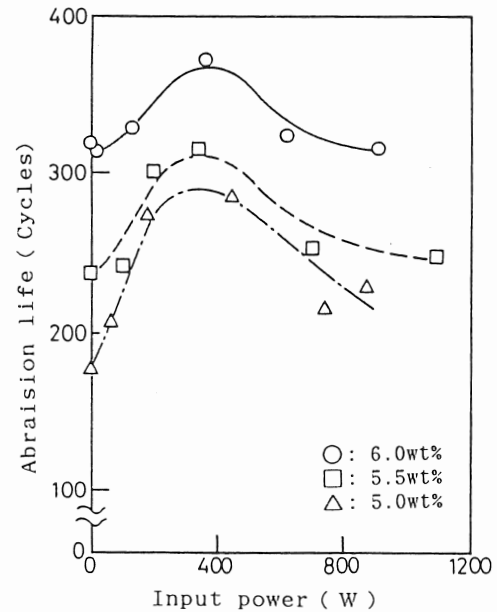


Fig. 5 Relation between abrasion life and input power for various size concentration.

命の増加がみられた。この増加は、300~400W付近で最大となっている。予備実験で、浸透性に問題のない綿20番手晒し糸(精練漂白糸)の場合には、PVA濃度6.0wt%の場合で、摩耗寿命412回であった。超音波を利用して糊付けした綿生糸の場合、入力360Wのとき、摩耗寿命は372回であるので、晒し糸を従来の方法で糊付けした場合の摩耗寿命には及ばないものの超音波を利用して糊付けを

行えば、摩耗寿命においてかなり改善されたことになる。

着糊率は、超音波入力が大きくなるほど小さくなる傾向にあるが、300~400W付近まで摩耗寿命は増加し、400W以上では効果は減少する。このような現象から超音波の照射により摩耗寿命が改善される理由として、糊剤の浸透性が影響しているものと考えられる。このメカニズムとして、たとえば糸が糊液に進入する時に巻き込んで付着した気泡は、300~400W程度までの脱気作用により、ほとんど除去される。この結果、糊剤の浸透性が促進され、摩耗寿命が増加する傾向にある。しかし、400W以上の照射を行っても浸透状態の促進につながる気泡がなくなるため効果の増加は停止する。一方、着糊率の低下が摩耗寿命に影響し摩耗寿命は減少傾向にあるものと推察できる。また、Fig. 2に示した音圧と超音波入力の関係は、400Wくらいまでは急激に増大し、その後、緩やかな増加傾向を示すことから、脱気などの作用を起発させる超音波の効果に関係が深いものと考えられる。

3.4 微分弾性値曲線

糊付け糸の荷重-伸長特性において、低伸長時の弾性率は、糊剤の浸透状態に関係の深いことが報告されている¹⁾。そこで超音波照射による糊付け効果を明確に示すため、荷重-伸び曲線を伸びについて連続的に微分して得られる荷重-弾性値曲線¹⁰⁾を比較することにした。

Fig. 6は6.0wt% PVA糊液による超音波糊付け糸の微分弾性値曲線であり、10回の試験より得られた微分弾性値曲線を平均した結果を示す。Fig. 6において、超音波を照射した場合としない場合では曲線の形にその違いが現れている。特に荷重0~150gf(伸度1%未満)までに微分弾性値のピークがみられ、超音波照射効果があるものほど微分弾性値曲線の立ち上がりから切断までの曲線の形について凹の湾曲が大きくなっている。曲線のピーク値の大きい順番は超音波入力360W、130W、906W、0W、原糸の場合となっており摩耗寿命の場合と一致する。この他の濃度についても、糊濃度により若干の違いがあるもの摩擦寿命の場合と同じように300~400W付近で弾性値が最大となる傾向がみられた。

糊付け糸の低伸長時の弾性値の増加は、浸透した糊剤により、繊維が拘束されるため¹⁾と考えられている。そのため、十分な着糊率がある場合、浸透状態の良好でかつ糊剤と綿繊維の接着状態の良好な糊付け糸ほど低伸長域での微分弾性値が大きくなるものと考えられる。

超音波照射による効果があった理由として、

1) 超音波の脱気作用により、糸に付着している気泡が脱気されることで、糊液の浸透が促進されたためと考えられる。

2) 超音波による分散作用により、綿繊維表面に付着

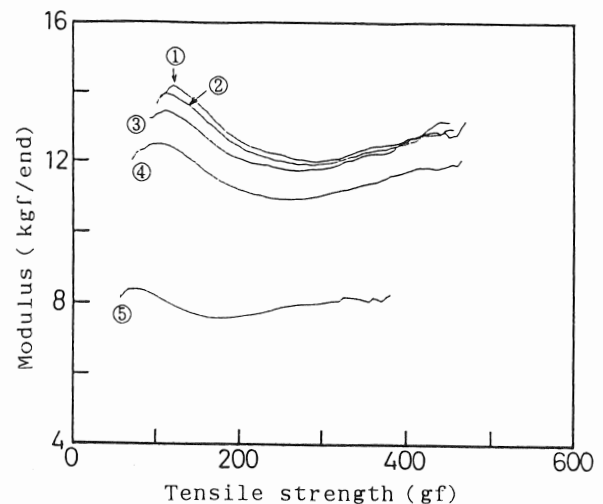


Fig. 6 Differential modulus-tensile strength curves of sized yarns and original yarn(⑤). Input power(W); ①:360, ②:130, ③:906, ④:0.

している綿ワックスが糊液中に乳化して溶け出し²⁾、除去されることにより糊剤の付着状態が改善されたためと考えられる。

4 結 論

糊剤の浸透が十分でない糸素材の浸透を促進するため、糊付け時に超音波を発生させる糊付けのモデル実験を行った。超音波照射方法について、超音波振動子を効率よく作動させるため、共振する液深を設定し、発生する定常波により音圧が最大となる位置で糊付けを行った。試料糸について着糊率、摩耗寿命、微分弾性値から評価した結果、次にあげる特徴が確認された。

1) 着糊率は、超音波の強さが増加するにしたがって減少する傾向があった。

2) 摩耗寿命・初期の微分弾性値は、超音波照射しなかったものよりも増加し、特に超音波入力300~400Wで増加は最大となった。

物性が増加した理由として、超音波による脱気・分散作用が、糸内部への浸透の促進、付着状態の改善に関与したためと考えられる。実用化に向けては超音波の供給方法などについてさらに検討する必要がある。

参 考 文 献

- 1) 佐伯光哉, 太田健一, 小紫和彦, 中野恵之, 繊維機械学会誌, 44, T165(1991).
- 2) 深田 要, 一見輝彦, “たて糸糊付け”, 繊維機械学, (1971), p. 286.
- 3) 五十嵐寿一他共著, “音響と振動”, 共立出版,

- (1968), p. 301, 304, 310.
- 4) 森田 章, エレクトロニクスライフ, No. 710, 16 (1991).
- 5) 深田 要, 一見輝彦, “たて糸糊付け”, 繊維機械学会, (1971), p. 128.
- 6) 金丸 競, “高分子破断の化学”, 共立出版, (1983), p. 40, 48.
- 7) 金丸競, “高分子破断の化学”, 共立出版, (1983), p. 92.
- 8) 超音波洗浄機取扱い説明書, 海上電機㈱, (1990).
- 9) 実吉純一, “超音波技術便覧”, 日刊工業新聞社, (1978), p. 20.
- 10) 近藤武司, 田川高司, 繊維学会誌, 35, T501(1979).

Evaluation of Properties for Sized Yarn with Ultrasonic Techniques

Mitsuya SAEKI, Kazuhiko KOMURASAKI, Shigeyuki NAKANO, and Ken'ichi OHTA

Technical Center for Textiles,
Hyogo Prefectural Institute of Industrial Research,
Uenodan Nomura, Nishiwaki, 677, JAPAN

Sizing was investigated with ultrasonic techniques, in order to accelerate size penetration into yarn. Generating ultrasonic wave in the sizing box, cotton yarns were sized with 3 kinds of size concentration and 6 kinds of ultrasonic input power.

Abrasion resistance and stress-strain properties of sized yarns were tested with Hiruta's yarn abrasion tester and tensile tester, respectively. Sized yarns with ultrasonic technique were at low input power (about 300-400W) superior in these properties to normal sized yarns. In these results, it was shown that ultrasonic wave accelerated size penetration.

KEY WORDS: Sizing, Use of ultrasonic wave

光安定剤とひまし油によるニトロセルロースラッカー フィルムの耐光性改善

(1992年6月24日 受理)

安藤博美, 杉田正見, 安積敬嗣*¹

耐光性の優れたニトロセルロース系ラッカー(NC)を作製する目的でベンゾトリアゾール系光安定剤(BT)と可塑剤としてひまし油(CAS)を添加したラッカーの光劣化性について検討した。NCに対してBT 0.5%以上とCAS 50%以上を併用添加することにより, 耐光性の優れたNCを調製できることがわかった。

キーワード: ニトロセルロース, ラッカー, 光安定剤, 可塑剤, 耐光性

1 緒言

既報¹⁾で示したように, ニトロセルロース(NC)系ラッカー膜の光劣化について種々検討した結果, NCの単独フィルムでは照射によりNCの分子量が低下し, 機械的強度が著しく劣化した。さらに, 混合可塑剤を添加したNCラッカー膜の光劣化に及ぼす光安定剤の効果について検討した結果, ベンゾフェノン系又はベンゾトリアゾール系の光安定剤を添加するとNCの分子量, 黄変度および機械的性質の光劣化が顕著に抑制された²⁾。

また, 光劣化に及ぼす膜の軟化目的で使用する可塑剤の種類の影響について検討した結果, フタル酸エステル系の可塑剤よりもひまし油が光劣化の抑制に優れていた³⁾。そこで, 耐光性の優れたニトロセルロース系ラッカーを作製する目的でベンゾトリアゾール系の光安定剤(BT)と可塑剤としてひまし油(CAS)を組み合わせたラッカー膜の光劣化について検討し, 市販品と比較した。

2 実験

2.1 試料

本実験に供したNC, 可塑剤および光安定剤は以下に示す通りである。

- (1) ヘルキュルスパウダー社の粘度が20秒のラッカー用RSタイプNC(ダイセル化学工業(株)製)
- (2) ひまし油(半井化学薬品(株)製)(CAS)
- (3) ベンゾトリアゾール系光安定剤(ケミプロ化成(株)製KEMISORB73)(BT)

市販ラッカーは現行で使用されている市販品であり, 性能比較にあげた。

2.2 供試フィルムの調製

皮革用ラッカーシンナー1800mL, 酢酸エチル100mLおよびエチルセロソルブ100mLにNC300gを加えて溶解し, NC原液とした。NC原液にCASをNCに対して0~100%, BTをNCに対して0~1.0%添加し, ガラス棒で十分に攪拌してフィルム配合液を調製した。

供試フィルムの調製方法としてはフィルム配合液をガラス板上の枠(230mm×330mm)の中に流し込み, 室内(温度20~23°C)で2日間放置し, 溶剤を揮散させ膜厚約100μmのフィルムを成形させた。フィルム成形後, ガラス板を20°Cの水中に浸漬し, フィルムがガラス板より自然にはく離する状態になった後, フィルムをガラス板よりはがし取り, 室内で1晩吊下げて乾燥した。このフィルムを薄紙上に置き, 標準状態(温度20±2°C, 相対湿度65±5%RH)で10日間放置した後, 照射試験に供した。

2.3 照射

作製したフィルムより, 試験片フィルム(80mm×100mm)を採取し, 白色厚紙上に置き, 四隅をクリップで固定して照射を行った。照射(暴露)にはアトラス社製フェードメーター25-18-WR型を用いた。この装置には光源として2.5kWのキセノンランプが設置されている。照射条件はブラックパネル温度63±3°C, 槽内温度は約42°Cであり, 所定時間照射した。照射前と後のフィルムを機械的性質および化学的性状の測定に供した。なお, 機械的性質の測定は照射後の試験片フィルムを標準状態で10日間放置した後に行った。

2.4 試験項目および方法

2.4.1 黄変度

照射前後の各試験片フィルムの黄変度はJISK 1703(プラスチックの黄色度および黄変度試験方法)に準拠し, 色彩色差計(ミノルタカメラ販売(株)製CR-1000)を用

皮革工業指導所

* 1 元姫路工業大学 〒671-22 姫路市書写

刺激値を測定し、下記の(1)式により黄色度(YI)を算出し、(2)式により黄変度(ΔYI)を求めた。ただし、三刺激値の測定に際し試験片フィルムを白色紙の上に置いた。使用した白色紙の三刺激値はX:82.36, Y:84.42, Z:95.49であった。

$$YI = \frac{100(1.28X - 1.06Z)}{Y} \quad (1)$$

ただし、X, YおよびZは標準光Cにおける試験片の三刺激値を示す。

$$\Delta YI = YI - YI0 \quad (2)$$

ただし、YI0は照射前の試験片フィルムの黄色度、YIは照射後の試験片フィルムの黄色度を示す。

2.4.2 化学的性質

NCの分子量の測定は高速液体クロマトグラフィー(GPC:島津製作所(株)製LC-3A)を用い、KF80MにKF800Pを接続したカラム(昭和電工(株)製)を、溶媒にはテトラヒドロフランを、検出器には紫外線吸収計(波長254nm)を用いた。分子量はポリスチレン(昭和電工(株)製)を用いた検量線を基準に換算した値で示した。

2.4.3 機械的性質

照射前後の各試験片フィルムの引張試験および破断時の伸びの測定方法は温度 $20 \pm 2^\circ\text{C}$ 、相対湿度 $65 \pm 5\%$ で行った。フィルムの引張試験はストログラムM-100[東洋精機製作所(株)製]を用い、試験片はフィルムを中心付近から $10 \times 80\text{mm}$ の短冊形に5個以上採取し、試験に供した。引張速度は $100\text{mm}/\text{min}$ 、チャック間距離は 30mm で、破断時の伸びはチャック間距離に対する割合で示した。

3 結果と考察

3.1 黄変度の変化

黄変度に及ぼす光安定剤の影響を調べるために、可塑剤を添加せずに、BTの添加量を変化させた。その結果をFig. 1に示す。BTの添加量の増加とともに黄変度は増加の傾向を示し、BT自身も照射により黄変することがわかった。しかし、100時間と200時間の照射で黄変度にはあまり差がみられなかった。これはBTとNCとの相溶性が悪いこと、BTに化学的変化が生じていることのために、このような現象が起こったのではないかと推察される。

CASのみの添加量を変化した場合の黄変度を調べた。その結果をFig. 2に示す。100時間照射後の黄変は少なく、また、CASの添加量による黄変度の差も明瞭には認められなかった。200時間照射後ではCASの添加量が多い程、黄変度は増大し、その変化は光安定剤による黄変よりも顕著であり、フィルムの黄変に可塑剤が強く関与していることを示している。

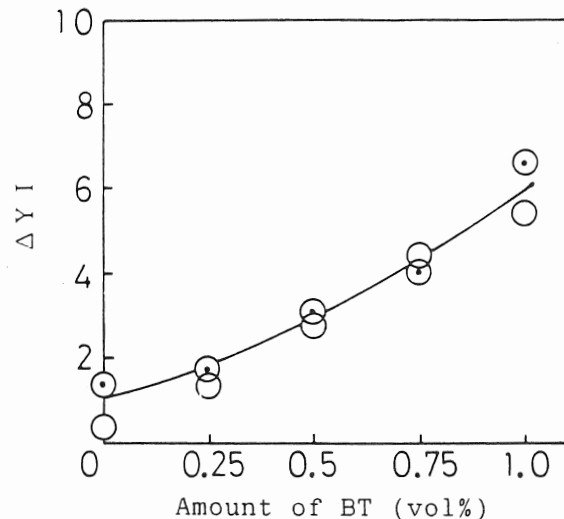


Fig. 1 Influence of amount of BT on the change of YI for NC film.

Exposure time: ○: 100 h, ⊙: 200 h

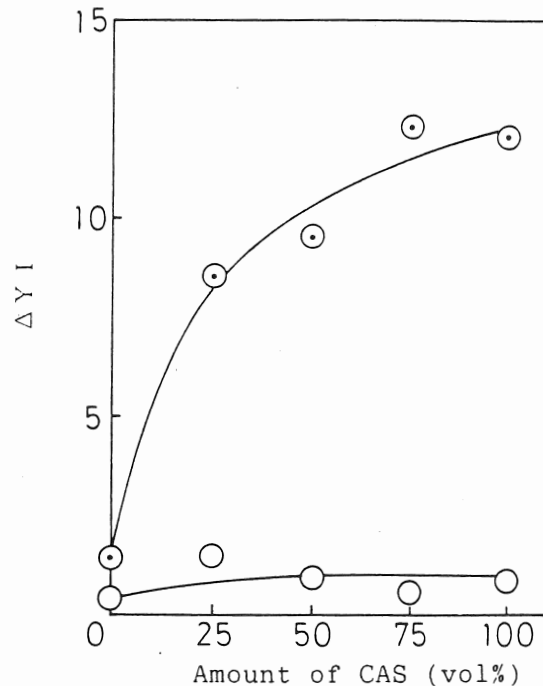


Fig. 2 Influence of amount of CAS on the change of YI for NC film.

Exposure time: ○: 100 h, ⊙: 200 h

そこで、CASの添加量を一定(50%)とし、BTの添加量を変化した場合のNCフィルムの黄変度の変化を調べた。その結果をFig. 3に示す。100時間照射後の黄変度の変化は少なく、BTの添加量による差はみられなかった。200時間照射後ではBTの添加量が増加するに従いNCフィルムの黄変度は抑制され、BTを1%添加した場合の黄変度は、CAS無添加でBTを1%添加した時の黄変度よりも低下した。これは、CASの添加によりBTの分散性が向上し、BTの光安

定化効果が十分発揮されて、CASの黄変が抑制され、BT自身の黄変も低下したことを示唆している。

さらに、BTの添加量は一定(0.5%)とし、CASの添加量を変化した場合の黄変度を調べた。その結果をFig. 4に示す。100時間照射後の黄変度はCASの添加量が25%の場合に変化せず、BTの抑制効果は現われなかったが、CASの添加量が増加すると、BTのみを添加した場合より黄変度は低下し、CASの添加によりBTの黄変も抑制されることを示している。また、200時間の光照射のときには、25%のCASの添加では黄変度は増大するが、25%以上のCASの添加

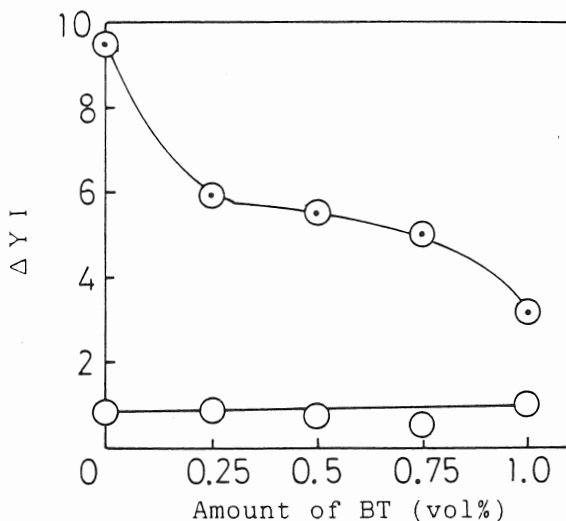


Fig. 3 Influence of amount of BT on the change of YI for NC film. (Amount of CAS: 50%)

Exposure time: ○: 100 h, ⊙: 200 h

により黄変は顕著に抑制された。この傾向はCASの添加量の少ない場合には、BTの分散が悪く、BTの黄変防止効果が現われなかったが、CASの添加量が増えるとBTの分散性が向上し、BTの黄変防止効果が有効に発揮されることを示唆している。BT単独の黄変度とCAS単独の黄変度を合計から場合の変化(破線)と比較すると、BTとCASの併用添加によりNCフィルムの黄変が顕著に抑制されていることが明瞭である。

3.2 NCの数平均分子量の変化

CASを添加せずにBTの添加量を変化した場合の光照射によるNCの分子量の変化を調べた。その結果をFig. 5に示す。なお、光未照射のNCの分子量は約 89×10^3 であった。BTもCASも添加しないNCフィルムは、光照射によりNCの分子量は急激に低下し、200時間照射後では 4×10^3 となった。BTを添加するとNCの分子量低下は幾分抑制されたが、この抑制効果はそれ程顕著でなく、BTを1%添加したフィルムの200時間照射後ではNCの分子量は 9×10^3 程度で、

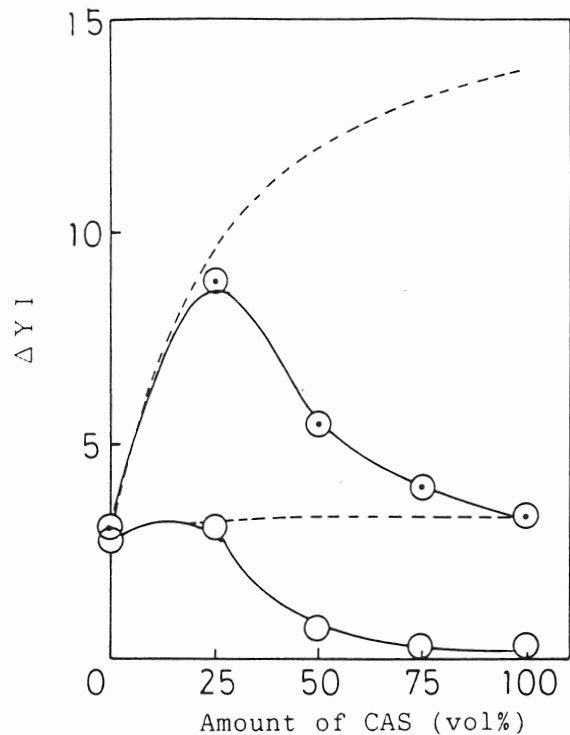


Fig. 4 Influence of amount of CAS on the change of YI for NC film. (Amount of BT: 0.5%)

Exposure time: ○: 100 h, ⊙: 200 h
 — : Experimental curve,
 - - - : Calculated curve

BTの分子量低下を抑制する効果は十分でなかった。

次に、CASの添加量を変化した場合の光照射によるNCの分子量の変化をFig. 6に示す。100時間照射後の場合、CASにNCの分子量低下を抑制することが認められたが、200時間照射では添加量の多い場合でも、分子量の低下はほとんど抑制されなかった。

そこで、CASの添加量が一定(50%)で、BTの添加量を変化した場合のNCの分子量の変化を調べた。その結果をFig. 7に示す。100および200時間照射後ともに、BTを0.5%以上添加するとNCの分子量の低下は小さく、BTとCASとの併用添加による相乗効果が明瞭に認められた。これは、CASの添加により、BTのNCへの分散性が向上した結果と推察される。

さらに、BTの添加量が一定(0.5%)でCASの添加量を変化した場合のNCの分子量の変化を調べた。その結果をFig. 8に示した。100時間照射後のNCの分子量はCASの添加量が50%以上では未照射の分子量とほとんど変わらず、200時間照射後でも分子量の低下は非常に小さく、BTとCASとの併用効果が明瞭に認められた。しかし、CASの添加量の少ない場合にはNCの分子量は相当低下する。これは、CASの添加量が少ない時には、NC中に均一に分散するBT量が減少し、BTの防止効果が十分発揮されないことを示唆し

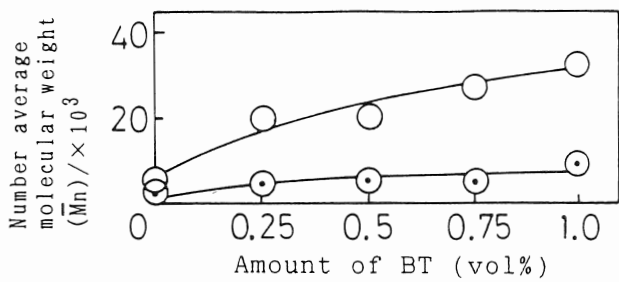


Fig. 5 Influence of amount of BT on the change of \bar{M}_n for NC.

Exposure time: ○: 100 h, ⊙: 200 h

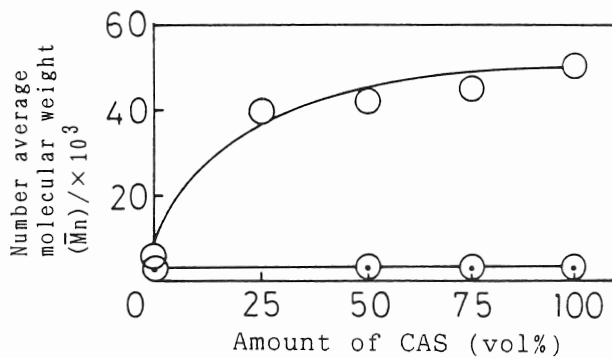


Fig. 6 Influence of amount of CAS on the change of \bar{M}_n for NC.

Exposure time: ○: 100 h, ⊙: 200 h

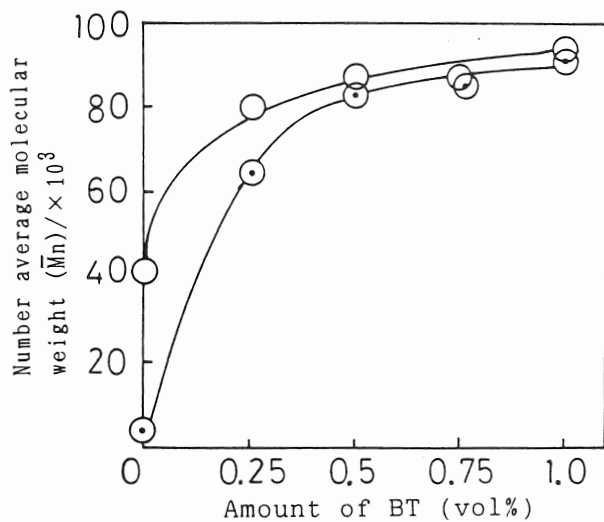


Fig. 7 Influence of amount of BT on the change of \bar{M}_n for NC. (Amount of CAS: 50%)

Exposure time: ○: 100 h, ⊙: 200 h

ている。

以上の結果は、BTを0.5%以上、CASを50%以上添加するとNCの劣化が顕著に防止できることを示している。

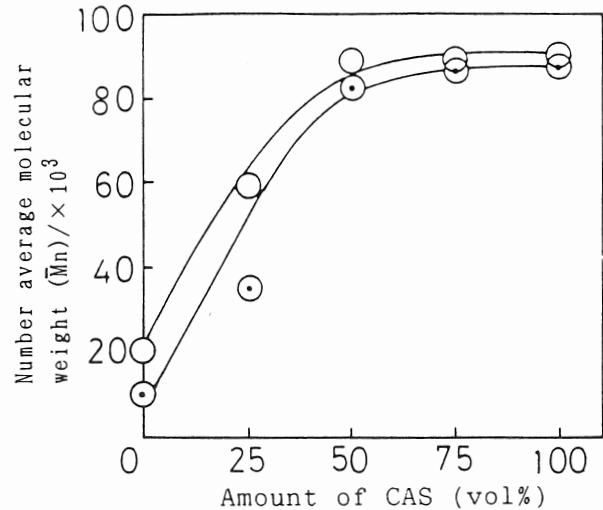


Fig. 8 Influence of amount of CAS on the change of YI for NC film. (Amount of BT: 0.5%)

Exposure time: ○: 100 h, ⊙: 200 h

3.3 市販ラッカーとの比較

3.2で述べた実験結果から、BT0.5%とCAS50%、BT1.0%とCAS50%およびBT0.5%とCAS100%の3種類が良好なラッカーを得ることができたので、それらと市販ラッカーの黄変度の比較を行った。その結果をTable 1に示した。市販ラッカーの光照射200時間後の黄変度は12.0~18.5であるのに対して、BTとCASを組み合わせた調製ラッカー膜の黄変度の増加は顕著に低く、市販ラッカーよりも黄変度の抑制効果に優れたラッカーの製造が可能なることを示唆している。

市販ラッカーと調製ラッカーの光照射によるNCの数平均分子量の変化をTable 2に示した。市販ラッカーの光照射前のNCの分子量は40~120×10³と差はあるが、光照射100時間後では分子量の保持率が21%~75%、200時間照射後では、2%~45%まで低下し、市販ラッカーの光照射

Table 1 Change of $\Delta Y I$

Sample	100 h	200 h
Market article(A)	2.1	15.7
Market article(B)	1.0	15.2
Market article(C)	1.8	13.2
Market article(D)	2.7	15.2
Market article(E)	5.1	18.5
Market article(F)	0.3	12.0
1	0.7	5.5
2	1.2	3.2
3	0.1	3.4

100h: 100h exposure, 200h: 200h exposure, 1:BT(0.5%) and CAS(50%), 2:BT(1.0%) and CAS(50%), 3:BT(0.5%) and CAS(100%)

Table 2 Change of number average molecular weight ($\bar{M}_n \times 10^3$) of NC

Sample	0 h	100 h	200 h
Market article(A)	84.3	39.8 (52.8)	2.2 (2.6)
Market article(B)	84.2	42.5 (49.5)	2.3 (2.7)
Market article(C)	118.0	45.5 (61.5)	2.3 (1.9)
Market article(D)	60.6	40.5 (33.2)	27.3 (45.0)
Market article(E)	42.8	33.9 (20.8)	2.2 (5.1)
Market article(F)	69.5	17.1 (75.4)	26.6 (38.3)
1	86.8	88.2 (101.7)	83.1 (95.7)
2	87.2	93.6 (107.4)	91.7 (105.2)
3	89.0	88.7 (99.5)	85.1 (95.5)

() : Maintenance ratio (%)

0h:Before, 100h:100h exposure, 200h:200h exposure, 1:BT(0.5%) and CAS(50%), 2:BT(1.0%) and CAS(50%), 3:BT(0.5%) and CAS(100%)

Table 3 Change of tensile strength.

Sample	0 h	100 h	200 h
Market article(A)	183.9	138.2 (75.2)	---
Market article(B)	145.6	136.0 (93.4)	93.8 (64.4)
Market article(C)	221.5	223.7 (101.0)	83.6 (37.7)
Market article(D)	254.0	134.9 (53.1)	117.6 (46.3)
Market article(E)	47.4	41.4 (87.3)	30.4 (64.3)
Market article(F)	78.9	62.4 (79.1)	46.3 (58.7)
1	589.3	548.1 (93.0)	258.3 (43.8)
2	232.8	197.5 (84.9)	146.6 (63.0)

() : Maintenance ratio (%)

0h:Before, 100h:100h exposure, 200h:200h exposure, 1:BT(0.5%) and CAS(50%), 2:BT(0.5%) and CAS(100%)

Table 4 Change of elongation at break.

Sample	0 h	100 h	200 h
Market article(A)	177.9	35.3 (19.8)	---
Market article(B)	165.6	54.5 (32.9)	6.1 (3.7)
Market article(C)	152.0	34.1 (22.4)	2.3 (1.5)
Market article(D)	119.1	20.7 (17.4)	1.7 (1.4)
Market article(E)	102.4	18.7 (18.2)	---
Market article(F)	95.1	15.8 (16.6)	6.6 (6.9)
1	87.0	32.9 (37.9)	1.8 (2.1)
2	146.9	87.8 (59.8)	83.9 (57.1)

() : Maintenance ratio (%)

0h:Before, 100h:100h exposure, 200h:200h exposure, 1:BT(0.5%) and CAS(50%), 2:BT(0.5%) and CAS(100%)

射による分子量低下が著しい。しかし、BTとCASを組み合わせた調製ラッカーでは、分子量の保持率が200時間照射後でも95%以上を示し、分子量の低下が顕著に抑制されていることが明らかである。

市販のラッカーと調製ラッカー膜の光照射による機械的性質の変化を調べた。引張強さの変化はTable 3に示す。光照射100時間後および200時間の引張強さの保持率はほぼ同程度であった。破断時の伸びの変化はTable 4に示す。光照射100時間後の市販ラッカーの破断時の伸びの保持率は17%~33%であるのに対して、BTとCASを組み合わせた調製ラッカーの保持率は38%~60%と大きく、200時間後では、市販ラッカーの保持率がすべて7%以下に低下したのに対して、BTとCASとの組み合わせた調製ラッカーでは保持率が57%と顕著に大きいものが得られており、光照射による破断時の伸びの低下を顕著に抑制することが可能なことを示唆している。

4 結 論

ベンゾトリアゾール系の光安定剤とひまし油を併用添加したニトロセルロース系ラッカー膜の光劣化について検討した結果を要約すると、

1) BTとCASを併用添加したNCフィルムの黄変度は顕著に抑制され、CASの添加によりBTの分散性が向上し、BTの光安定化効果により、CASの黄変が抑制されることを示唆している。

2) BTとCASを併用添加すると、NCの光照射による分子

2) BTとCASを併用添加すると、NCの光照射による分子量低下は顕著に抑制された。

3) BTとCASを併用添加したNCフィルムの機械的性質の変化は改善されることを認めた。

4) BTとCASを併用添加することにより、市販ラッカーよりも耐光性の極めて優れたNCラッカーを調製できることがわかった。

参 考 文 献

- 1)安藤博美, 山岡昭美, 岡田正七, 皮革化学, 31, 23 (1985).
- 2)安藤博美, 山岡昭美, 佐伯 靖, 杉田正見, 皮革化学, 35, 123(1989).
- 3)安藤博美, 山岡昭美, 佐伯 靖, 杉田正見, 皮革化学, 35, 191(1989).

Improvement of the Lightfastness of Nitrocellulose Lacquer film with Lightstabilizer and Castor oil

Hiromi ANDO, Masami SUGITA and Takatsugu AZUMI^{*1}

Technical Center for Leather,
Hyogo Prefectural Institute of Industrial Research
Yukihira, Suma, Kobe, 654, JAPAN

To improve the lightfastness of nitrocellulose lacquer (NC) film, the benzotriazole (BT) as lightstabilizer and castor oil (CAS) were added into the NC.

It was discussed for the interaction on the mixture ratio of NC, BT and CAS contributes to the Change of Yellow Index (YI), the change of molecular weight and the mechanical strength of these NC films exposed.

The results obtained were as follows;

- 1)The Yellow Index of NC film was decreased by added BT and CAS, it suggested that solubility of BT was increased by added CAS and Yellow Index of CAS was decreased by light stabilizing of BT.
- 2)The decreased of molecular weight of NC by exposure was suppressed remarkably by use BT together with CAS.
- 3)The mechanical deterioration of NC were improved by use of use BT together with CAS.
- 4)It was recognized that the prepared NC which used BT together with CAS have superior lightfastness than commercial NC.

KEY WORDS: Nitrocellulose, Lacquer, Lightstabilizer, Plasticizer, Lightfastness

2. 研究速報

多孔質物体中における基質溶液の流れの解析方法について

(1992年6月30日 受理)

阪本英男, 藤村 庄, 蔦原道久*1

キーワード: 多孔質体の流れ, 数値計算, ナビエ Stokes 方程式

1 緒 言

酵素を固定化した多孔質膜をバイオリアクターとして用いると, 基質溶液を高い利用率で使用できること, 酵素の繰り返し使用が可能である等の利点が知られている¹⁾が, 酵素反応を任意に制御するためには, 反応に関する一連の各機構について理論的に明かにする必要がある。解明すべき要因の一つとして, 化学工学的な観点から, 基質溶液を多孔質担体へ有効に輸送するための流れの条件を挙げることができると考えられる。

しかし, 多孔質体の流れについての報告例はあるが²⁾, 基質粒子が多孔質内部をどのような流れの分布をもって輸送され, 酵素固定壁と会合するかに関する報告は見られない。

本研究では, 基質粒子が多孔質内部において運搬される挙動を推定するため, 多孔質内部の流路の一部を構成する分岐周りの流れ分布の解析を行った。

解析するにあたり, 流体の一般的な支配方程式として知られているナビエ Stokes 方程式 (以下, NS 方程式と略す) を分岐周りの流れに適用した。

2 流れの解析方法

2.1 流れの基礎方程式³⁾について

流れを記述するために用いた基礎方程式は, 連続の式と NS 方程式であり, 以下の式で表される。

$$\nabla \cdot \mathbf{v} = 0 \quad (1)$$

$$\frac{\partial \mathbf{v}}{\partial t} + (\mathbf{v} \cdot \nabla) \mathbf{v} = -\text{grad} p + \frac{1}{Re} \Delta \mathbf{v} \quad (2)$$

ここで, \mathbf{v} は流速, p は圧力, Re はレイノルズ数, $\nabla \cdot$, ∇ , Δ は空間についての偏微分を表す。

2.2 数値計算方法

NS 方程式のような非線形方程式の解を得るには, 数値計算によらなければならないが, ここでは差分法を用いた。差分法は解析対象の離散化を行い, 代数計算により微分方程式を近似計算するため, 差分計算用の格子を得

る必要がある。本解析では境界適合座標⁴⁾を用いて格子を得た。この方法によると, 格子点を得るにあたり, 適当な制御関数を与えることで格子の粗密を任意に調節できるという利点がある。格子形成には, 以下の基礎方程式を用いた。

$$\begin{aligned} X_{\xi\xi} + X_{\eta\eta} + J^2 (P X_{\xi} + Q X_{\eta}) &= 0 \\ Y_{\xi\xi} + Y_{\eta\eta} + J^2 (P Y_{\xi} + Q Y_{\eta}) &= 0 \\ J &= X_{\eta} Y_{\xi} - X_{\xi} Y_{\eta} \end{aligned} \quad (3)$$

X, Y は, 座標を表し, ξ, η は格子空間に対応する変数であり, 座標に付される添字は各々, 偏微分を表している。 J は変数変換に伴うヤコビアンを表す。

なお P, Q は制御関数であり, ここでは, P についてのみ適当な指数関数を与えた。

これらの方程式を差分法で解き, 領域内部の格子点を得た。格子点を Fig. 1 に示す。

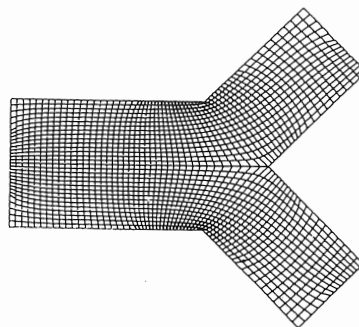


Fig.1 Grid generation using body fitted coordinate method

2.3 NS 方程式の数値解析手順

NS 方程式を解くにあたり, 渦度と流れ関数で記述される, 以下に示す差分方程式に変換した。

$$\omega_{\xi} + (\Psi_{\eta} \cdot \omega_{\xi} - \Psi_{\xi} \cdot \omega_{\eta}) / J \quad (4)$$

$$= (\omega_{\xi\xi} + \omega_{\eta\eta}) / (Re \cdot J^2) + P \cdot \omega_{\xi} / Re$$

$$(\Psi_{\xi\xi} + \Psi_{\eta\eta}) / J^2 + P \cdot \Psi_{\xi} = -\omega \quad (5)$$

これらの二式を連立し, 定常状態における流れを求めするためのアルゴリズムを Fig. 2 に示す。

開発部

* 1 神戸大学工学部 〒657 神戸市灘区六甲台町1-1

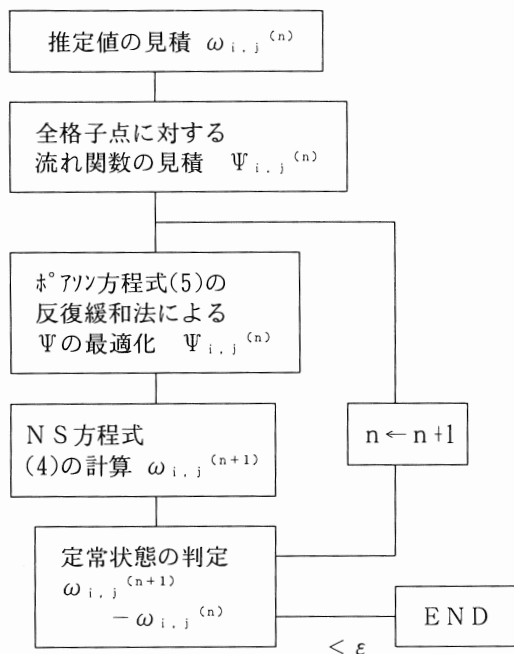


Fig.2 Algorithm for analysis of flow pattern

3 分岐周りの流れについての解析結果

分岐周りの流れについて二次元での解析を行った。

多孔質の内部は、多くの分岐で構成されているので、基質粒子が酵素固定壁へ運ばれ、固定化酵素と会合する状態を推定するには、多孔質の一部を評価することで可能であると考えた。解析を行うにあたり、レイノルズ数として 0.1を与えた。実際にバイオリアクターとして用いる場合の透過流量より推定したレイノルズ数は0.01程度よりも小さいので、ここで得られる解析結果よりも実際の流れはさらに安定すると考えられる。また、分岐の入口および出口での直線部分（助走区間と呼ぶ）は十分に長く、この部分での流れは層流とみなせることを仮定した。

流速については、分岐管の幅で無次元化を行った。

入口については、管の中心部において 1.0である放物線状の速度分布を有する関数を与えた。

出口側については、入口からの流量が等分配されるものとして、中心部での流速が最大である放物線状の速度分布を与えた。

流れの分布を求めるため、Fig. 2に示す手順に従って定常状態に達するまで反復計算を行い、定常状態に達したときの流れ関数の分布を求めた。Fig. 3は、流れ関数の等しい位置を結んだ流線を示したものである。

4 解析結果の考察

多孔質内部の分岐により、分岐の周辺において流れが乱れ、これによる基質粒子の固定化酵素との会合の可能

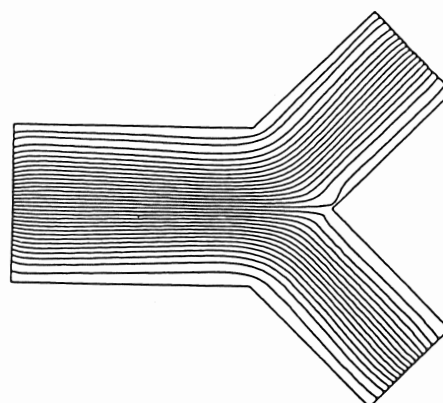


Fig.3 Result of analysis on flow function distribution

性を予測したが、Fig. 3に示される解析結果からでは、流れは安定している。本解析にあたって選んだレイノルズ数は、現実のバイオリアクターを運転する場合に得られる値より小さい。従って、実際には流れはさらに安定するはずであり、流れの乱れによって生じる基質粒子と固定化酵素との会合の可能性はさらに低いことが予測できる。

多孔質内部の分岐部の入口、出口での流路は、助走区間が十分に長いことを仮定したが、このような分岐の部分では、流路の分岐に起因した流れの乱れはないことが推定できる。

5 結 言

多孔質内部の分岐による流れの乱れを予測し、これによる基質粒子の固定化酵素との会合の可能性を予測したが、本解析では流れは安定しており、そのような可能性は低いと考えられる。

本解析では助走区間が短い場合や、酵素固定壁表面の形状の乱れを想定しなかったが、これらの条件を含めて解析を行うことが今後の課題と考えられる。

参 考 文 献

- 1) 明治製菓(株), 固定化酵素膜を用いたフラクトオリゴ糖を含有する甘味料の製造法, 公開特許公報, 平1-174395.
- 2) I.P.Jones, "Low Reynolds number flow past a porous spherical shell", Proc.Camb.Phil.Soc. **73**, (1973), p. 231.
- 3) 日本機械学会編, "流れの数値シミュレーション", コロナ社, (1988), p. 86.
- 4) F.C.Thames, J.F.Thompson, et al., Journal of Computational Physics, **24**, 273(1977).

メンシュトキン反応による1,3-ジオキサラン構造 の高分子への導入

(1992年7月1日 受理)

森 勝, 山口幸一, 永田 章*¹

キーワード: メンシュトキン反応, 1,3-ジオキサラン, ポリ4-ビニルピリジン

1 緒 言

1,3-ジオキサラン環を持つモノマーから得られる高分子は, 紫外光照射によって光橋かけすることが知られている. モノマー種として1,3-ジオキサラン環を含むメタクリル酸エステル^{1), 2)}, アクリル酸エステル³⁾, スチレン誘導体⁴⁾が合成され, 重合して感光性高分子が得られている. しかしながら, 高分子反応による1,3-ジオキサラン環の導入は行われていない. ハロゲン化アルキルと三級アミンとが縮合して四級アンモニウム塩を生ずる反応がメンシュトキン反応として知られている.

そこで, 本研究では高分子への感光性付与を目的として, 三級アミンを含む高分子であるポリ4-ビニルピリジン (P4VP) へのメンシュトキン反応による1,3-ジオキサラン構造の導入について検討した. また, 無色透明性材料への感光性付与を目的としてメタクリル酸メチル (MMA) と4-ビニルピリジン (4VP) との共重合体 (Co (MMA-4VP)) についても同様に検討した.

2 実 験

2.1 試料

エピプロモヒドリン, 4VPおよびスルホランは市販試薬を減圧蒸留して用いた. 2-ペンタノンは市販試薬を蒸留して用いた. MMAおよびトルエンは常法により精製して用いた. その他の試薬は市販品をそのまま用いた.

2.2 2-メチル-2-プロピル-4-ブロモメチル-1,3-ジオキサラン (NPB) の合成

反応(1)に示すように, 中島の方法¹⁾に準じてエピプロモヒドリン68.5g (0.5モル) および2-ペンタノン514g (0.5モル) に85%リン酸57.6g (0.5モル) を加えて60°Cで1時間反応を行い合成した (bp56°C/3mmHg).

合成したNPBはFT-IR, ¹Hおよび¹³C-NMRによる測定結果と2-メチル-2-プロピル-4-クロロメチル-1,3-ジオキサランの構造確認データ⁵⁾などから同定した. 収率は20%で,

ガスクロマトグラフによる純度は99%であった.

2.3 P4VPおよびCo (MMA-4VP) の合成

P4VPはモノマーにアゾビスイソブチロニトリル (AIBN) を加え, バルク重合により合成し, 再沈殿を行い精製した.

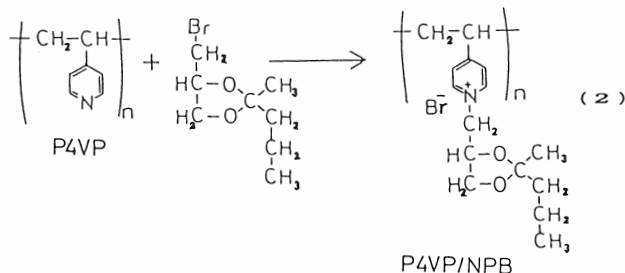
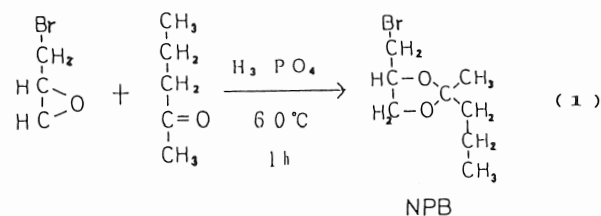
Co (MMA-4VP) はモノマーをトルエン溶液にして, P4VPと同様の方法で合成し, 精製した.

2.3 メンシュトキン反応

メンシュトキン反応は反応(2)に示すように, P4VP 1.05g (Nを0.01モル含む) をスルホラン50mlに加えて, 窒素雰囲気中で50°C, 90時間静置して溶解し, これにNPB 3.4g (0.015モル) を加えて70°Cで336時間加熱して行った. これらの溶液を酢酸エチル中に投入して反応物を沈殿単離し, メチルアルコール-酢酸エチル系で2回再沈殿を繰り返し精製した. Co (MMA-4VP) とNPBのメンシュトキン反応も同様に行った.

2.4 測定

合成したNPBおよびCo (MMA-4VP) の四級化物の確認はFT-IRおよびFT-NMRによって行い, 四級化度は電位差滴定によって求めた. Co (MMA-4VP) の共重合組成比は過塩素酸で滴定して求めた.



有機材料部

*1 大阪工業技術試験所 〒563 池田市緑丘1-8-31

3 結果と考察

Fig. 1 にNPB, P4VPおよびNPBで四級化されたP4VP (四級化度41%) のFT-IRスペクトルを示した. 四級化物 (P4VP/NPB) のスペクトルにはP4VPに基づく吸収とNPBに基づく1469, 1454, 1380, 1301, 1138および1085 cm^{-1} の吸収が観測された. さらに, 1641 cm^{-1} に吸収ピークが認められるが, これはピリジン環の伸縮振動のピークが四級化によって高波数側にシフトしたものであると帰属された⁶⁾.

Fig. 2 に同じ化合物の ^{13}C -NMRスペクトルを示す. 四級化物 (P4VP/NPB) のスペクトルには, NPBに基づくピークがNPB単独の場合よりも少しずつ高磁場側にシフトしていた. また, 127, 145, 164ppmのピークは四級化したためにピリジン環のピークがシフトしたものである. さらに, 111ppmにジオキサラン環のアセタール炭素に基づくピークが検出されたので, 1,3-ジオキサラン環が開環反応を起こしていないことがわかった. ^1H -NMRスペクトルでは, 0.9, 1.3, 1.4, 3.8, 4.3および4.5ppmにNPBに基づくピークが観測された.

合成したCo (MMA-4VP) の4VPの含有率は30および53 mol%であった. これらを用いてNPBとのメンシュトキン反応を行い, 生成物のFT-IRおよびFT-NMRスペクトルを測定するとP4VP/NPBと同様のピークが観測された.

また, 四級化度は4VPの含有率が30および53mol%のCo (MMA-4VP) に対し, それぞれ28および25%であった.

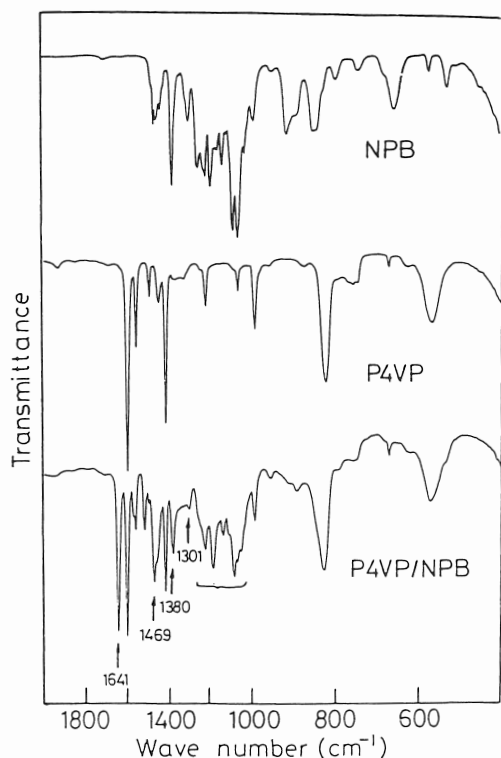


Fig. 1 IR spectra of NPB, P4VP and P4VP/NPB(41%).

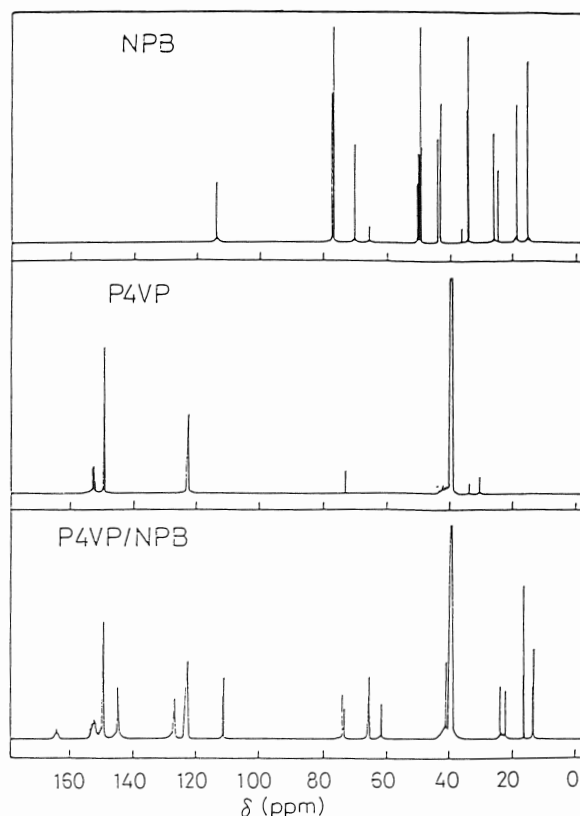


Fig. 2 ^{13}C -NMR spectra of NPB, P4VP and 94VP/NPB (41%).

以上の結果より, メンシュトキン反応によりNPBがP4VPおよびCo (MMA-4VP) に導入されたことが確認された.

4 結論

P4VPあるいはCo (MMA-4VP) にメンシュトキン反応によって1,3-ジオキサラン構造を導入できることがわかった. また, 無色透明性材料に感光性を付与するために1,3-ジオキサランを導入する方法としてこのようなメンシュトキン反応の利用が可能であることが示唆された.

参考文献

- 1) 中島芳訓, 色材, 49, 341(1976).
- 2) 永田 章, 内田欣吾, 伊与田惇, 高分子論文集, 42, 101(1985).
- 3) Y. Nakashima and H. Fukuda, J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed., 17, 245(1979).
- 4) H. Fukuda and Y. Nakashima, J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed., 21, 1423(1983).
- 5) 永田 章, 内田欣吾, 伊与田惇, 大工試季報, 37, 1(1986).
- 6) D. Hummel, "Identification and analysis of surfaceactive agents by infrared and chemical methods", Interscience Publishers, (1962), p. 111.

刃物の歯形形状測定機の開発

(1992年7月1日 受理)

永本正義, 稲葉輝彦, 柴原正文

キーワード: 刃物, 鋸, 歯形, 測定機

1 緒言

手引き鋸やチップソー等の鋸刃物の場合, 歯形を規則的に整列させることが切れ味や耐久性の面から効果が大い。従来, 加工後における歯形の検査には投影機を利用していましたが, 一部の歯形要素については測定が困難であったため, 新しい測定法の開発が望まれていた。

本研究は, ニーズに対応して歯形の測定が簡便且つ高精度に行える歯形専用の測定機を開発したもので, 本報では装置の構成, 性能等の概要について報告する。

2 装置の概要

2.1 歯形測定

歯形測定ではそれぞれの歯角度, 歯の対称度, チップの母材からの偏りの度合などを調べ, 切れ味や耐久性等の品質評価データとして活用される。

本装置は Fig. 1 に示すように, JISで規定する丸鋸の歯角度測定(要素A~H)を行うものである。

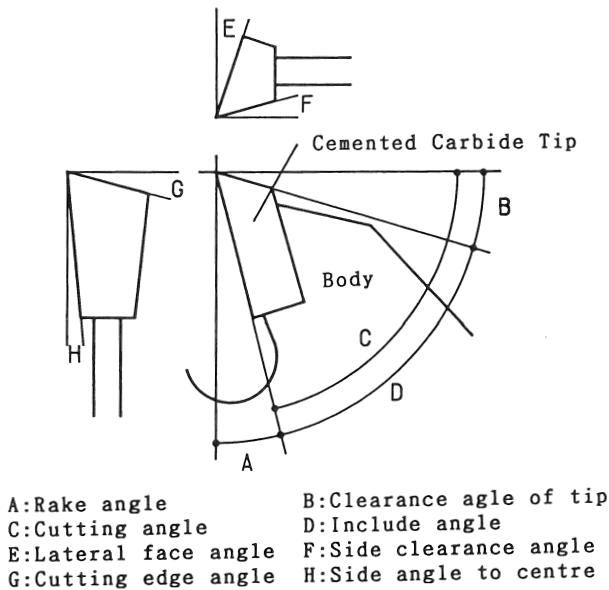


Fig.1 Tooth shapes of circular saw with cemented carbide tips.

2.2 測定装置の構成

測定装置の外観を Fig. 2 に, また装置の主要な仕様を Table 1 に示す。本測定装置は市販のリニアユニットを直交させマイクロメータヘッドを取り付けたステージ部, 工作顕微鏡と撮像管タイプのカメラおよびモニターテレビで構成する測定部, データを入力するための計測ボードならびにデータ処理するパーソナルコンピュータ部, そしてファイバー式の照明部で構成する。

2.3 測定方法

歯角度の測定では, 10倍の接眼レンズと3倍の対物レンズからなる顕微鏡とカメラによりTVモニタに映し出さ



Fig.2 View of the tooth shape measurement apparatus.

Table 1 Main specification.

Workpiece	Max 500mmφ
Range	X=25, Y=25mm
Resolution	0.001mm
Measurement Unit	Toolscope, Single Tube Camera Monitor, Micrometer head
Computer System	Personal Computer(pc9801) CRT, Printer, XY-Plotter Interface board

れた歯先映像(80倍率)から、予め定められた2つの測定点のデータを入力することが基本作業となる。

角度A～Dの測定項目では測定試料をXY平面にセットし、E、F及びG、Hの測定項目ではYZ面(試料を立てた状態)にセットする。このように測定は3つの項目に分けている。測定前のこれらの作業は予め基準を設定した治具を利用し簡素化させた。次にCRTの測定メニュー(Fig. 3)から測定項目を選択すると測定手順が順次CRTに表示され、メッセージに従い測定を進める。

実際の測定では、CRTに指示される2つの測定点を確定するため、TVモニタに映る歯形映像を見ながらXYステージを移動させる。そして、TVモニタのクロスラインと輪郭を一致させ測定点を決定する。次に、1つの測定点毎に計測ボードあるいはキーボードからパーソナルコンピュータに2個のマイクロメータヘッドのデータを入力する。これにより歯角度の計算が行われる。

この手順により全項目の測定を終了した後、外形、歯数、厚み、あさり、心振れ量といったデータや製品名称測定日などの情報をキーボードから入力してフロッピーディスクに登録し全ての作業を完了する。(Fig. 4)

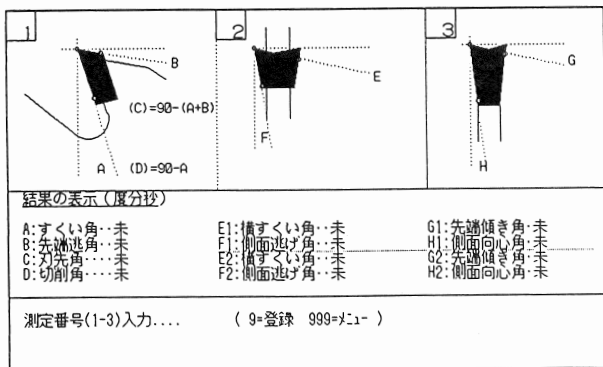


Fig. 3 Measurement display.

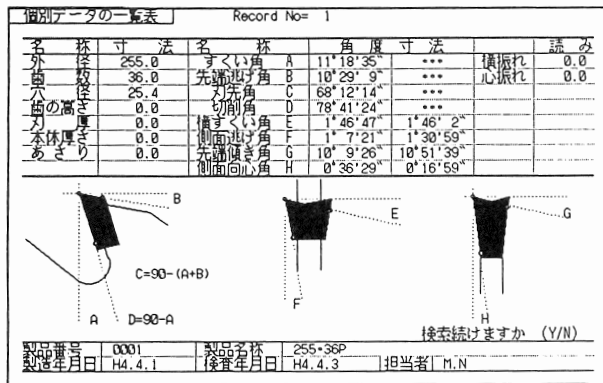


Fig. 4 Output display.

3 装置の性能評価

本装置の性能評価のために三次元測定機(CMM)との比較測定を行った。三次元測定機による測定ではZ軸に倍率20倍の心出し顕微鏡を取り付け、接眼レンズを覗きながら歯先のポイントを入力する方法で行い、測定項目ごとに結果を出力させた。測定は両方とも5回繰り返した。

Fig. 5にそれぞれの測定結果をまとめた。図は歯形加工における角度設定値を基準値として、これからそれぞれの測定値の偏差を示している。結果から、開発した測定機、CMMともに測定値は0.5度程度のバラツキがでている。これはTVモニタの映像からポイントを入力する際の目視誤差によるものと考えられるが、5回測定の平均値をとれば測定値は0.15度程度の差に収束することが分かった。このため、本装置では5回の繰り返しによる測定方法を測定手順に組み入れた結果、精度的にはCMMと同等の性能を有することが明らかとなった。また、測定作業時間は30分で完了した。

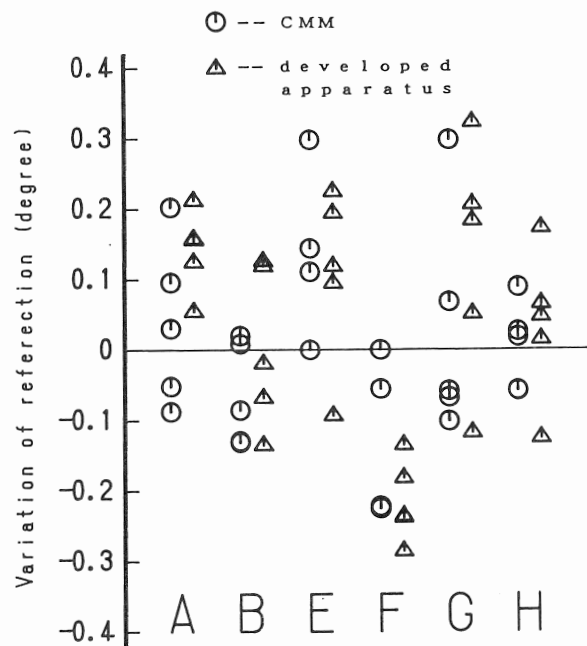


Fig. 5 Measurement results of CMM and developed apparatus.

4 結論

新しく開発した刃物の歯形測定機は、市販の測定器とパーソナルコンピュータを活用することによって従来困難であったチップソーの歯形測定(JISの歯形要素)を可能にし、測定時間、測定精度の面からもCMMの場合に匹敵するなど信頼性の高い性能が得られた。

今後、チップソーの歯形測定の効率化が達成できることによって生産現場での活用が期待される。

ガス吸着法による繊維の比表面積測定

(1992年7月6日 受理)

中野恵之, 磯野禎三, 石川 齋, 瀬川芳孝, 仙崎俊明, 鈴木道隆^{*1}

キーワード: BET吸着式, 比表面積, ガス吸着

1 緒 言

現在, 繊維の表面積測定は電子顕微鏡から繊維の直径を計測し, 繊維が円柱として計算値を算出するのが一般的な方法である. しかし, 電子顕微鏡観察の計算値では, 表面の微細な起伏などによる状態は測定できない.

本研究では繊維のガス吸着法による比表面積測定¹⁻³⁾を試みた. ガス吸着法による比表面積の測定は一部の合成繊維で行われているが, 絹などの繊維内部に水分を含むタンパク質繊維では, 脱気処理中の水分蒸発の影響が大きく真空状態の維持が難しく測定が困難である. また熱処理による水分除去操作は変質などの恐れがあり, 測定に不相当と思われる. そこでこの絹繊維のような天然繊維も測定可能なように, 脱気処理を真空系で行い絹繊維内部からの水分蒸発と装置系内のガスの状態を詳細に検討できるように圧力変化を求める測定方法を採用し, 装置を開発した.

しかし, 繊維のようにかさ高い試料を測定するには吸着量が少ないため圧力計のみを用いた装置⁴⁾では測定が困難と思われる. そこで, 今回開発した装置では測定時の真空系を2つに分け, 分解能の高い差圧計を間に置き, 2系間の圧力変化から吸着量を求め, 僅かな圧力変化も測定できるように考慮した.

2 実 験

2.1 装置

BET吸着理論を基につくられた従来の圧力変化から被測定物に吸着するガスの物質量を求める表面積測定装置では, 絶対圧計のみで圧力変化を測定するもので, 十分な分解能が得られないため吸着量の少ない被測定物を精度良く測定することは困難と思われる. そこで真空状態の部屋を2つに分け, 間に高分解能の差圧計を置きガス吸着時の圧力変化をこの差圧計から求め, より精度の良い測定を試みた. さらに試料管を通常より大きくし繊維

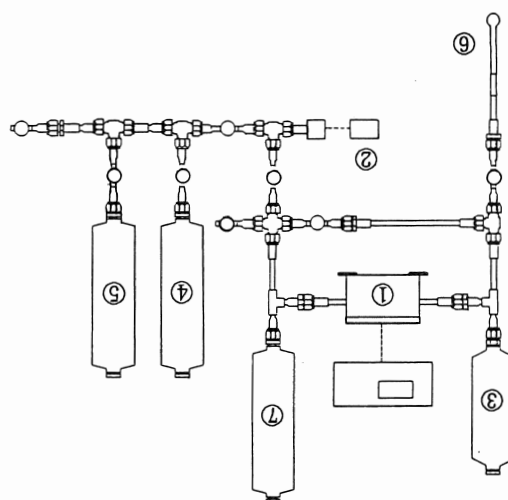


Fig. 1 Outline of apparatus.

- 1: Differential transducer, 2: Vacuum gauge,
- 3: Gas tank, 4: He gas tank, 5: N₂ gas tank,
- 6: Sample 7: Stabilizer tank,

のようなかさ高い被測定物に対応できるように設計し, 装置を開発した.

この測定方法では, 測定値をデジタル値で得られるため, 測定者による読み取り誤差は防げると考えられる.

また, ガス吸着が安定状態かどうかの判断も容易に行うことができるため, 測定時間の短縮にもつながる.

BET吸着理論はLangmuirの単分子層吸着理論を多分子層吸着へ拡張したもので, 一般に吸着相互作用が比較的小さい物理吸着に適用される. 測定値からBETプロットを行い, その傾きと切片から比表面積を算出する.

試作した装置の概要をFig. 1に示す. 基本原理は③のガス溜に測定したいガスを一定圧注入しておき, 試料管へガスを注入する前と後の圧力差を①の差圧計で測定するものである. はじめにヘリウムガスを用いて前述の操作を行い試料管中の空間体積を測定し, 次に液化温度に冷却した試料管に窒素ガスを順次導入し絶対圧と圧力差を測定した. 測定結果はBET吸着理論を基にパソコンで

繊維工業指導所

*1 姫路工業大学工学部 〒671-22 姫路市書写2167

演算処理し被測定物の比表面積を算出した。

2. 2 試料

ポリエステル紡績糸 (株)ユニチカ製, 20番手単糸)
絹 (添付白布6目付 JIS L 0803 準拠品)

2. 3 測定

試作した表面積測定装置を用いてポリエステル紡績糸と絹生地 of 測定を行った。

試料管は試料容量30mlのものを用い, 3g程度の試料量で測定した。

脱気処理は, 1日から2日以上, 試料からのガス発生がなくなるまで行った。

3 結果と考察

ポリエステル糸のBETプロットをFig. 2に示す。一般にBET式が成り立つ範囲は $p/p_0 = 0.05 \sim 0.35$ といわれるが, ポリエステル糸の場合, この範囲内でBET式が成立していると推測される結果が得られた。比表面積は $2.8 \text{ m}^2/\text{g}$ であった。

この結果から, 含有水分の少ないポリエステル紡績糸

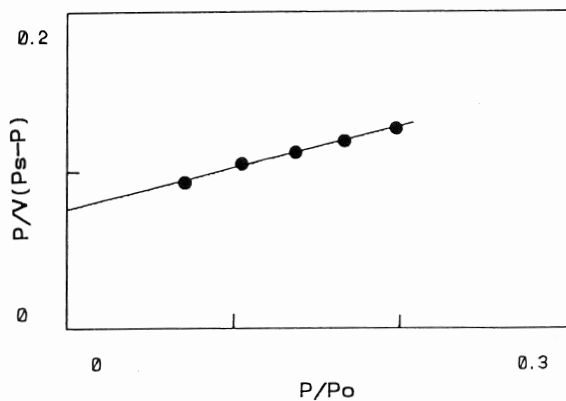


Fig. 2 BET-plot of polyester yarn.

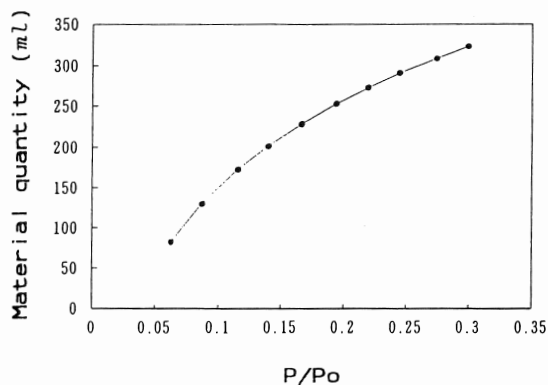


Fig. 3 Relationship between material quantity and relative pressure.

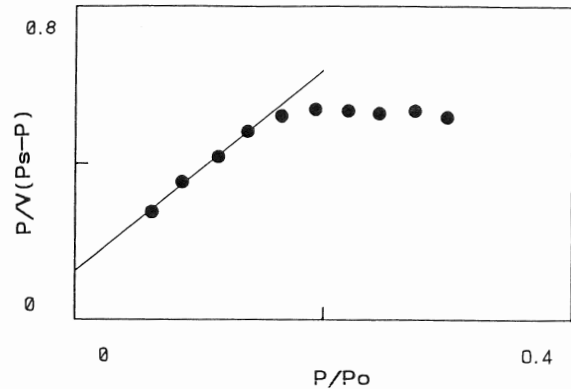


Fig. 4 BET-plot of silk.

(公定水分率0.4%)はこの装置で測定可能であることが確認できた。

次に, Fig. 3に絹生地の相対圧に対する吸着物理量を, Fig. 4にBETプロットを示す。Fig. 3からこの吸着状態はBET型等温線と推測されたが, Fig. 4のBETプロットでは, 相対圧0.2の付近からほぼ平衡になる結果が得られた。

この初期の直線から算出した比表面積は $0.59 \text{ m}^2/\text{g}$ となった。

得られた結果は, 電子顕微鏡で測定された計算値の2倍強の値であり, このことからガス吸着による比表面積の値は妥当な結果と思われる。

しかし, プロットの直線部分が低相対圧であることやポリエステル糸の比表面積の5分の1程度の値であることは今後詳細に検討する必要がある。

4 結 言

今回, 圧力差から吸着物理量を求める装置を開発し, ガス吸着法における繊維の比表面積測定を試みた。

その結果, ポリエステル糸については測定可能であることが確認できた。また, 絹においてもBET型等温線を示すことが分かったが, 測定方法にはまだ検討を加える必要がある。

参 考 文 献

- 1) 近藤精一, 石川達雄, 安部郁夫編, “吸着の科学” 丸善, (1991), p. 31.
- 2) 渡辺信淳, 渡辺 昌, 玉井康勝編, “表面および界面” 共立出版, (1988), p. 72.
- 3) 日本化学編, 小竹無二雄ら著, “実験化学講座7”, 丸善, (1956), p. 429.
- 4) 久保輝一郎ら, “粉体”, 丸善, (1962), p. 126.

3. 平成3年度研究課題抄録

産学官共同開発研究（県単独事業）

- 1 海洋環境保全技術共同研究開発 - シャットネラキラー大量培養のための基質の開発に関する研究 -
- 2 軽量・高強度の先端金属複合材料の研究開発

広域共同研究事業（国庫補助事業）

- 3 高性能・高機能エラストマー系複合材料の開発に関する研究
（全体テーマ：先端的複合材料の創製及び加工に関する研究）

官民連帯共同研究（県単独事業）

- 4 ガラス及びCFRPの化学的・物理的耐久性及び透明性の研究
- 5 非破壊検査法の研究
（全体テーマ：ガラス及び炭素繊維複合材料（CFRP）の大型建造物への適用に関する研究）

重要地域技術共同研究事業（県単独事業）

- 6 イオンビームスパッタリング法、CVD法による機能膜の作製
- 7 補強用繊維の表面改質技術に関する研究
- 8 イオンプレATINGによる硬質被膜の作製
（全体テーマ：素材加工における高度表面処理技術の開発研究）

バイオ技術共同研究事業（大学との共同研究）（県単独事業）

- 9 生体模倣膜の作製と構造及び性質に関する研究 - 電気化学的分子認識技術に関する研究 -
- 機能性素材の分子認識能に関する研究 -

技術開発研究費補助事業（国庫補助事業）

- 10 先染織物設計の最適化に関する研究
（全体テーマ：織物生産工程の高度化に関する研究）

工業技術改善研究（県単独事業）

- 11 導電性セラミックスの作製に関する研究
- 12 ポリエチレンフィルムのハイバリアー化に関する研究
- 13 セラミックスの高度穴あけ技術の開発
- 14 搬送車の視覚に適用可能なリアルタイムシーン解析技術に関する研究
- 15 赤外線応用による非破壊検査技術の開発
- 16 刃物としてのマルテンサイト系ステンレス鋼の熱処理特性について
- 17 絹の表面処理に関する研究

デザイン開発研究事業（県単独事業）

- 18 住空間における新商品のパイロットデザイン開発

鞣製工程合理化・省力化に関する研究事業（国庫補助事業）

- 19 鞣製工程合理化・省力化に関する研究

経常研究

- 20 含油脂食品の酸化防止機構の解明と抗酸化物質の有効利用
- 21 酵素固定化多孔質膜における酵素反応効率化のための反応系計算モデルの開発
- 22 蛋白質の利用と機能化技術に関する研究 -蛋白質とポリ塩化ビニルとの複合化技術の開発-
- 23 金型曲面のモデリング精度向上手法に関する研究
- 24 アルミニウム合金鋳物の組織と機械的性質に関する研究
- 25 無機材料の構造評価に関する研究
- 26 機能性金属材料の製造と特性評価に関する研究
- 27 機能性セラミックスの材料設計に関する基礎研究
- 28 粘土瓦用原料の品質改良
- 29 間伐小径材を利用した表面圧密板の開発に関する研究
- 30 液晶挙動を利用したウレアグリースの構造制御に関する研究
- 31 グラフトによる高分子材料の機能化
- 32 孔あき材の乾燥方法の開発
- 33 X線分析による高分子材料表面の評価
- 34 高分子廃棄物の再利用に関する研究 -廃棄物の現状および再生技術の調査-
- 35 ゴムと無電解めっき面との接着に関する研究 -Ni-Cu合金めっきについて-
- 36 機械構造物の振動解析の効率化と高精度化に関する研究
- 37 超音波探傷試験による接合部品の評価方法に関する研究
- 38 新材料の強度特性の信頼性評価技術に関する研究
- 39 レーザ加工技術の高度化に関する研究
- 40 新材料の接合技術に関する研究
- 41 単一モード光ファイバ方向性結合器の高性能化に関する研究
- 42 レーザモアレ法を用いた微細形状計測技術に関する研究
- 43 顕微鏡画像における合焦点技術に関する研究
- 44 積み付けロボット用のためのファジィ技術の開発
- 45 プリント配線板の振動特性の解明に関する研究
- 46 セラミックスの活性金属ろう付け法に関する研究
- 47 統計解析による表面粗さに関する研究
- 48 チタン合金の組織制御による強靱化に関する研究
- 49 炭化物分散型鉄系焼結材料の耐摩耗性に関する研究
- 50 難削材の精密切削加工に関する研究
- 51 プラズマ浸炭による特産金物類の高品質化に関する研究
- 52 複合めっきによる機能性向上に関する研究
- 53 刃物工具類の品質評価に関する研究
- 54 電子部品用めっき皮膜の物性に関する研究
- 55 加圧無電解めっき法の利用に関する研究
- 56 全自動染色システムによる染色技術に関する研究 -染液測色による解析-
- 57 植物染料による染色技術に関する研究 -織物試作-
- 58 繊維産業排水処理の推移と今後の問題点に関する研究
- 59 先染縞経糸の柄組角度が織物品質に及ぼす影響に関する研究
- 60 織物の品質向上と管理技術に関する研究 -繊維の熱分析による評価-
- 61 織物特性の改善に関する研究 -ゼラチン処理による改質-
- 62 先染織物製品イメージの表現方法に関する研究
- 63 高分子系糸加工剤の開発に関する研究 -スチレン-メタクリル酸の共重合-
- 64 繊維製品の色彩調和と色彩効果に関する研究
- 65 靴下のリンクング工程の自動化に関する基礎研究
- 66 革の加工特性に関する研究 -針穴の形状と強度-
- 67 皮革副産物の高度利用に関する研究 -不溶性コラーゲンへのメタクリル酸メチルの無触媒グラフト共重合-
- 68 皮革製造工程の要因と革の官能特性に関する研究
- 69 プラズマ処理による仕上塗膜の改質に関する研究

1. シャットネラキラー大量培養のための基質の開発に関する研究

新井祥文, 前川季義, 藤村 庄, 毛利信幸, 勝矢良雄, 井上守正*¹

開発部, *1 企画情報部

1 目 的

赤潮除去のためにシャットネラキラーを散布するには、大量培養のための安価な基質（培地）の開発が必要である。昨年度までの研究で、シャットネラキラーは、Cyt-ophaga属の菌であると同定されるとともに、当該菌は、卵黄を主成分とする培地、酵母エキスおよびペプトンを主成分とする合成培地でも生育増殖した。なおシャットネラキラーのシャットネラに対する凝集沈降死滅作用は、シャットネラキラー培養液の培地成分の違いによって、その差異は認められなかった。

これらのことより、各種ビタミン、N成分、無機成分などの微量成分を含有する酵母菌体を含有し、県下で多量産出する食品工業副産物が、シャットネラキラーの培養基質として利用できるかどうかを検討¹⁾した。

2 実 験

2.1 基質の種類と分析方法

検討した食品工業副産物の種類は、酒粕、ショウ油粕、豆腐粕、奈良漬粕、米糠、フスマである。それらの成分分析は、定法により測定した。

2.2 培養液の調製方法

食品工業副産物を基質とした培養液の調製は、海水基本培地に乾物換算5%(w/v)の副産物を懸濁溶解し、110℃、20分処理した後、遠心分離で固液分離した。使用時海水基本培地で5倍希釈し、培養液のpHは、7.8に調整し、再度加熱滅菌した。なお酵母エキスと食品工業副産物の相乗作用を検討するため、酵母エキス0.1%、食品工業副産物をそれぞれ1%含有する培地も調製した。

2.3 培養方法と生育状況の検討方法

各種培養液に酵母エキス培地で前培養したシャットネラキラーを約 1×10^4 /ml接種し、25℃、暗所で静置培養した。生育状況の検討は、培養液の濁度(660nmの吸光度)変化および卵黄寒天培地での生菌数測定によった。なお培養液を25℃および3～4℃で保存し、10日および20日後の生菌数を測定した。

3 結果と考察

3.1 供試基質の一般成分と微量成分

供試した酵母エキス、食品工業副産物の一般成分、無機成分およびビタミンなどの微量成分を分析検討した。

その結果、供試した食品工業副産物には、細菌の生育増殖に必要なと考えられる種々の成分を含有する。

3.2 シャットネラキラーの生育増殖状況

卵黄、酵母エキス、ペプトンおよび食品工業副産物である酒粕、ショウ油粕、豆腐粕(オカラ)、奈良漬粕、米糠、フスマを主成分とする液体培地でのシャットネラキラーの生育状況を検討した。

その結果、シャットネラキラーは、酒粕、ショウ油粕、豆腐粕、奈良漬粕、米糠、フスマを主成分とした液体培地で生育増殖し、食品工業副産物がシャットネラキラー培養のための基質として利用できることが判明した。

次に微生物の生育増殖に関与するビタミン、ミネラルを含有する酵母エキス添加により、より旺盛に生育増殖しないかを検討した。

その結果、酵母エキス添加の効果は殆ど認められなかった。そのため食品工業副産物には、シャットネラキラーが、生育増殖に必要なビタミン、ミネラルは、充分含有していると考えられ、当該細菌は、富栄養というより貧栄養で生育増殖する細菌であると考えられた。

次に赤潮を防止するため、シャットネラキラーを使用するについては、使用時までシャットネラキラーを保存する必要がある。そのため、25℃、10日間、培養したシャットネラキラー培養液を25℃および3～4℃で貯蔵し、シャットネラキラーの生存状況を検討した。

その結果、低温貯蔵が生存率良好のようであるが、顕著な差は認められなかった。なお培養液の基質の種類と生存率の関係についても顕著な差は認められなかった。

参 考 文 献

- 1)兵庫県海洋環境保全技術応用研究協議会, 海洋環境保全技術共同研究開発研究成果報告書, 平成4年3月。

2. 軽量・高強度の先端金属複合材料の研究開発

元山宗之, 林 行信, 平井章夫, 高橋輝男, 富田友樹^{*1}, 柏井茂雄, 吉岡秀樹, 石原嗣生, 兼吉高宏

無機材料部, *1 企画情報部

1 緒 言

軽量・高強度の金属複合材料の開発を目的として, メカニカルアロイング(MA)法によるホウ化物分散強化アルミニウム合金の製造, Al-Nb系金属間化合物の作製, プラズマ粉体肉盛溶接(PPW)法によるTiC分散肉盛合金皮膜の作製および擬HIP法によるTiB₂を複合したAl-Ti系金属間化合物の製造について検討した。

2 実験方法

MA法では, 出発材料として純Al, 純Ti, 純Zrおよび無定型Bの各粉末を使用し, 高エネルギーボールミルによりAl-M-B(M=TiおよびZr)系混合粉のMA処理を行い, その後熱処理することにより合金内部でin situにホウ化物粒子を析出させる方法について検討した。一方, Al-Nb系金属間化合物では, Al, Nb, C素粉末をAl₃NbおよびAl₃Nb-xvol%NbC(x=5, 10, 20, 30)の組成に配合し, Ar雰囲気中でMA処理した後, HIP処理により焼結体を作製した。

PPW法によるTiC分散肉盛合金皮膜の作製では, 平均粒径が1.4μmの微細なTiC粒子を配合したTi/40vol%TiC複合粉末を作製し, 純Ti板上に溶接した。比較のため, 100μm前後のTiCと純Tiの混合粉末を用いた肉盛溶接もを行い, 両合金層中のTiC粒子の分散挙動を比較検討した。

擬HIP法によるTiB₂を複合したAl-Ti金属間化合物の製造では, 出発材料としてTi, Al素粉末とSiC, TiB₂粒子, およびTi, Al, B素粉末を用い, 擬HIP内で燃焼合成と固化成形を連続して行う方法を採用した。

3 結果と考察

3.1 粒子分散強化アルミニウム合金

Al-Ti-B系混合粉は108~144ksのMA処理でα-Alになった。一方, Al-Zr-B系混合粉をMAすると, 準安定(Al, Zr)相が生じた。Al-Ti-B系MA粉を熱処理すると673KからTiB₂が析出し始め, 873KでほぼTiB₂分散強化アルミニウム合金粉が得られた。Al-Zr-B系MA粉を熱処理すると, 673K以上でZrB₂が析出した。10.0vol%ホウ化物分散強化合金押し材のAlマトリックスの結晶粒径は100~300nmであった。機械的強度は, 10.0vol%

ホウ化物含有合金で最大引張強度約40kgf/mm², 伸び11~12%, 絞り32%であった。

3.2 NbC粒子分散Al₃Nb金属間化合物

X線回折測定の結果, 72.0ks以上の処理時間でAl₃NbおよびNbC相が生成していた。特に, Al₃Nbの組成に配合してMAを行った粉末では, Nbと助剤のメチルアルコール中のCが反応し, NbCが形成された。TEM観察により, MA粉末中にナノメータサイズのAl₃NbおよびNbCの形成が認められた。HIP処理材は微細なNbC粒子が均一に分散し, NbCの量は配合率に比例して増加していた。HIP処理材の高温硬さはNbC分散効果により上昇し, その効果は1073Kまで保たれることがわかった。

3.3 炭化物粒子分散肉盛合金

Ti-TiC混合粉末を使用した場合, TiC粉末の大部分が未溶融のまま肉盛合金下層部に沈降し, TiC粒子の均一分散が得られなかった。一方, Ti/TiC複合粉末を使用した場合, 微細なTiC粒子がTiと反応して生成した数10μm程度の大きさのTiC_x(x=0.42~0.46)粒子が肉盛合金全体にほぼ均一に分散することが明らかになった。

3.4 Al₃Ti金属間化合物

条件を変えて成形を行った結果, 成形体は処理圧力を高くすることで緻密化し, 160MPa, 1173K, 3.6ksの処理条件で緻密な複合材料の製造が可能であった。TiAl-TiB₂複合材料における燃焼合成反応温度は, TiB₂およびBを添加することにより上昇する傾向を示した。また, Bを用いた場合は973Kで燃焼合成反応が認められ, 993Kの擬HIP処理でTiB₂, TiAl, Ti₃Alの合成が認められた。出発材料にTiB₂あるいはBいずれを用いた場合でも160MPa, 1323K, 3.6ksの擬HIP処理によりTiAl複合材料の製造が可能であった。SiCおよびTiB₂複合材料は粒子の添加により圧縮強度は上昇し, 破断時における歪量は減少する傾向を示した。

4 結 言

MA法, PPW法および擬HIP法により, ホウ化物分散強化アルミニウム合金, NbC分散Al₃Nb金属間化合物, TiC粒子分散肉盛合金およびAl₃Ti金属間化合物の作製を行った。これらの材料は従来の材料よりも優れた性質を有していると考えられ, 将来の発展が期待される。

3. 高性能・高機能エラストマー系複合材料の開発に関する研究

奥村城次郎, 角田和成, 池田 潔, 森 勝, 石原マリ, 長谷朝博, 山口幸一,

有機材料部

1 目 的

熱可塑性エラストマーの用途展開を目的として, 高強度, 高弾性率, 耐熱性などの性能, 機能を持つ複合材料を得るために, 熱可塑性エラストマーと短繊維など強化材との複合化を検討した.

2 実 験

2.1 試料

熱可塑性エラストマーとして, 水素添加スチレン-イソプレンブロック共重合体 (クラレ(株)製, スチレン含量30wt%, SEPS) を用い, 短繊維としてポリエステル(PET), アラミドおよびビニロンを用いた.

2.2 複合体の作製

SEPSと各種短繊維との複合化は密閉式混練機 (ラボプラストミル) により行った. 得られた複合体をロールにより短繊維を配向させた.

2.3 測定

得られた複合体の引張物性はオートグラフ (株島津製作所製, AG-1000D) を用いて測定した. また, 引張試験後の破断面の形状は走査型電子顕微鏡 (株日立製作所製, S-800) を用いて観察した.

3 結果と考察

SEPSとPET短繊維との複合化は繊維長 (1-10mm), 繊維充てん量 (5-10vol%), 混練温度 (90-160°C) で混練時間を変えて行った. 得られた代表的な複合体の引張試験の結果をFig. 1に示す. S-S曲線はロール列理方向で繊維型挙動を示し, 90° 方向ではゴム型挙動を示した. SEPSのみの場合と比較して, 短繊維を配合することによって異方性を示し, ロール列理方向で引張強度が増大し, かつ高強度・高弾性率の複合体が得られた.

PET短繊維/SEPS複合体の繊維の界面は, 走査型電子顕微鏡による観察ではほとんど接着していないことが確認され, 強度の増大を図るためには短繊維の表面処理の必要性が明らかになった. そこで, 種々の表面処理を行った結果, SEPSに無水マレイン酸処理したもので表面改質

したPET短繊維とSEPSとの複合化を試み, 未処理のPET短繊維を用いた場合よりも引張強度が増大することが確認された.

ビニロン短繊維を用いた場合も同様に異方性を示し, かつ高強度・高弾性率の複合体が得られた.

アラミド短繊維を用いた場合, 90° 方向の伸びは減少したが強度の増大はほとんど認められなかった. また, 複合体の引張破断面の走査型電子顕微鏡による観察の結果, PETおよびビニロンの場合と異なり, 繊維がフィブリル化していることがわかった.

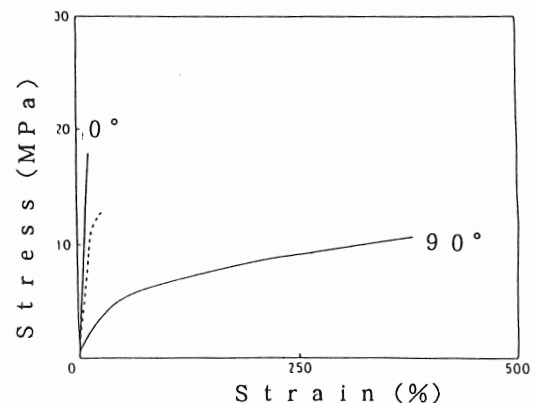


Fig. 1 S-S curves of composite (PET/SEPS).

Mixing temperature: 100°C

Fiber length: 0.5mm, VF: 10 vol%

4 結 論

- 1) 熱可塑性エラストマーと各種短繊維とを混練し, ロール出しすることによって, 異方性を示し, かつ高強度・高弾性率の複合体が得られた.
- 2) 混練温度が低いほど, 繊維がマトリックス中に均一に分散することがわかった.
- 3) 繊維充てん量が多いほど, より高強度・高弾性率の複合体となった.
- 4) PET短繊維をマレイン化SEPSで処理することにより, 高強度・高弾性率の複合体が得られ, また, 繊維長が長いほど, 高強度・高弾性率の複合体となった.

4. ガラス及びCFRPの化学的・物理的耐久性及び透明性の研究

河合 進, 元山宗之, 石間健市, 吉岡秀樹, 林 行信

無機材料部

1 目 的

高層ビルディング, 巨大モニュメントなどの大型建造物における外観および機能などが多様化し, 近代建築の自由奔放なデザインを実現するために透明性の優れたガラスを構造材料として活用することが望まれている. そのためには, ガラスの強度, 安全性, 安定性, 加工性などの要素技術の開発が必要とされている. 本研究ではFe含有量を変化させたソーダ・ライムガラスを作製し, 可視光域の透過率に与える影響について検討した.

2 実験方法

ガラスの基礎組成は $15\text{Na}_2\text{O} \cdot 12\text{CaO} \cdot 73\text{SiO}_2$ (Wt%)とし, これに対して400, 800, 1200ppmの Fe_2O_3 を添加し, 白金るつぼ中, 1500°C で1時間溶融後, 急冷した. 得られたガラスは, $15 \times 15 \times 2\text{mm}$ の大きさに切断, 鏡面研磨した. 透過率の測定は分光光度計を用いて行った. また, ガラスの耐久性評価方法としてオートクレーブによる促進試験について検討した.

3 結果と考察

3.1 ガラス中の不純物が透明性に与える影響

波長550nmにおける鉄含有量と透過率の関係をFig. 1に示す. 図中●印は市販板ガラスの透過率である. 透過率

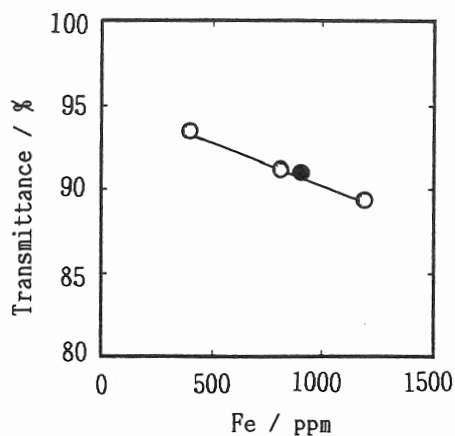


Fig. 1 Relation between transmittance and iron contents.

は鉄含有量の増加とともに減少し, 1200ppmで89.4%の透過率であった. また, 400ppmでは着色は認められず, 透過率も93%であり, 無色, 高透明性のガラスを得るためには, 鉄含有量を400ppm以下にする必要のあることが明らかになった.

3.2 耐久性試験方法

ミニオートクレーブ(内容積60ml)に蒸留水5mlを入れ, $25 \times 35 \times 2\text{mm}$ の大きさの市販板ガラスを試料台上に置いて密封し, $80 \sim 200^\circ\text{C}$ の所定温度で1~72時間保持した. 処理した試料の550nmにおける透過率の変化をFig. 2に示す.

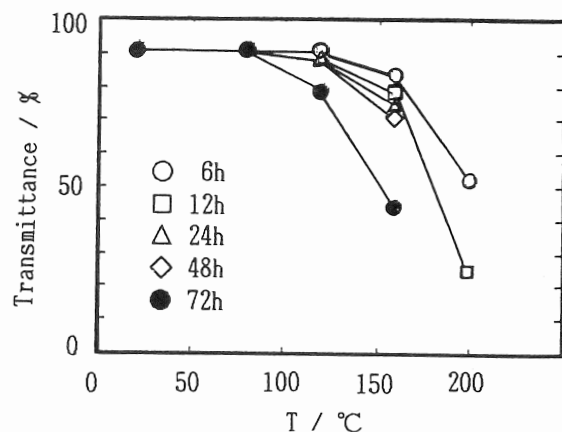


Fig. 2 Change of transmittance after autoclave treatment.

80°C , 72時間処理では, 試料表面の変化は全く認められず, 透過率も変化しなかった. 120°C , 6時間以上では, ガラス表面に白濁が認められるようになり, 温度の上昇, 時間の増加とともに透過率は減少し, 200°C , 12時間では透過率は25%まで低下した. 200°C , 24時間では, 反応生成物がガラス表面から剥離し, 透過率測定が不可能な状態であった. これらの試料のX線回折結果によると24時間処理までは非晶質であるが, 48時間以上では回折ピークが確認され, $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ のようなケイ酸ナトリウム水和物が生成した. このような結晶生成物が析出する処理では, ガラス表面を洗浄しても光透過率は回復しないが, 非晶質状態の反応生成物は洗浄によって除去可能であり, 光透過率も回復することが明らかになった.

5. 非破壊検査法の研究

森山茂樹, 杉本 護

生産技術部

1 目 的

CFRPの欠陥を検査する方法として、超音波画像探傷法が使用されている。CFRPの内部欠陥や繊維の織り構造から超音波反射エコーが得られ、表示された画像では、欠陥との区別がつかない。このため、欠陥と疑似欠陥を区別するために、反射エコーの位相の変化や音圧反射率によるエコー高さについて調査した。

2 実 験

試験片は、自然欠陥が存在する試験片を使用した。探傷は公称周波数が2 MHz~20MHzの集束形探触子を用いて、画像上で欠陥として検出された部分の探傷図形を調べた。また、欠陥と織り構造からのエコー高さを予測するために、樹脂とCFRPの音響インピーダンスを測定し、音圧反射率を算出した。

3 結果と考察

Fig. 1は、画像探傷法による探傷結果で、Cスコープ表示されている。エコーの高いところは白く、低いところは黒くなっており、この画像では、エコー高さが高いところが3箇所検出されている。Fig. 2は、Fig. 1の画像中のエコー高さの高いところの探傷図形である。(A)はFig. 1のAの部分の探傷図形を、(B)はFig. 1のBの部分の探傷図形である。

Fig. 2において、Sは表面エコーを、Fは欠陥エコーまたは疑似欠陥エコーを示す。(A)では、エコーの最大振幅が表面エコーはマイナス側にあり、欠陥エコーはプラス側にあり位相が反転していることがわかる。このことは、音圧反射率から考えるとボイド（空気）であることがわかる。また、(B)は、位相の反転が起っていないことがわかり、欠陥ではなく、織り構造に含まれる樹脂であることが予想される。

また、エポキシ樹脂とCFRPの音響インピーダンスを測定した結果を使用して、音圧反射率を計算すると、絶対値で約65%となり、Fig. 2の(A)の最大エコー振幅が0.3ボ

ルトで、(B)の最大エコー振幅が0.22ボルトの比を求めると73%となり、ほぼ同じ様な値となり、(B)のエコーは織り構造に含まれる樹脂からのエコーと考えられる。したがって、疑似欠陥エコーは位相の反転が起らず、エコー高さは、欠陥エコー高さの約70%になることがわかり、欠陥との区別が可能である。

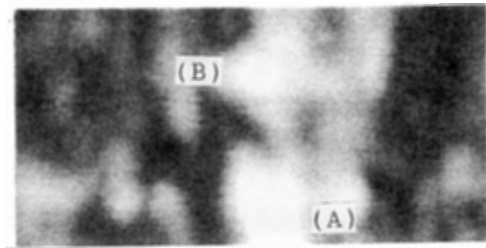


Fig.1 Image of C-scope method.

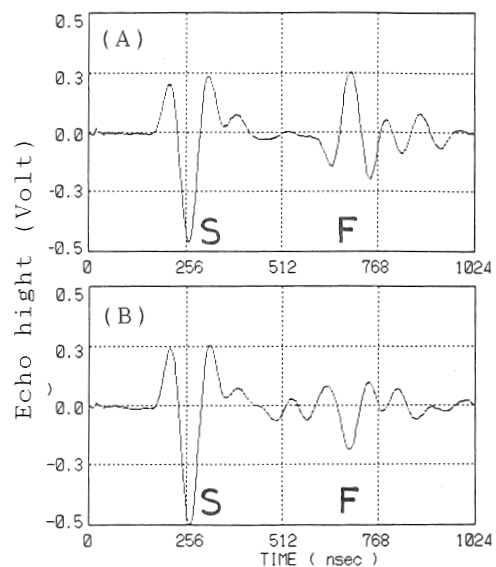


Fig.2 A-scope presentation.

4 結 論

CFRPを画像探傷法で探傷した結果、Cスコープ画像上で得られた欠陥と疑似欠陥との区別は可能であることがわかった。疑似欠陥エコー高さはエポキシ樹脂とCFRPの音響インピーダンスから予測することが可能である。

6. イオンビームスパッタリング法, CVD法による機能膜の作製

石間健市, 元山宗之, 林 行信, 河合 進, 柏井茂雄, 吉岡秀樹,
石原嗣生, 兼吉高宏, 網田佳代子*¹, 松井博*¹, 富田友樹*¹

無機材料部, * 1 企画情報部

1 目 的

素材の薄膜化により, 電気・電子および光学, 磁気的特性等において塊状では得られない性質の発現が期待されている。そこで, 本研究はイオンおよびプラズマを活用して, 金属・セラミックス材料を中心に薄膜形成技術と生成物の性質との関連を検討し, 新しい機能を発揮する素材の開発を目的とする。

今までに, イオンビームスパッタリング法による炭素薄膜形成時温度の電気的性質に及ぼす影響, プラズマCVD法による気相析出ダイヤモンドの粒子形成の条件およびイオン伝導性薄膜の形成条件等を解明した。この報告では, 気相析出のダイヤモンド薄膜作製における原料気体の組成変化の影響について検討した。

2 実 験

実験は周波数2.45GHzのマイクロ波を励起源とするCVD装置を用いて行った。実験条件をTable 1に示す。

Table 1 Experimental conditions.

Substrate	Silicon wafer
Reactant gas	H ₂ , CH ₄ , O ₂
Total pressure	10~11 Torr
CH ₄ concentration	3.0 vol%
Gas flow rate	200 SCCM
Substrate temp.	620~650°C
Reaction time	4, 16, 24 hr
Microwave power	300 W

反応管内中央部に直径40mmの円盤状試料支持台を配置し, その上に基板を設置した。試料支持台は石英ガラスで覆い, 反応気体が直接に金属製支持台に接触することを防止した。基板は寸法が10×10×0.5mmの鏡面研磨したシリコンウェハーおよびその表面を平均粒径8μmのダイヤモンドペーストで傷をつけた。基板温度は試料支持台に埋め込んだK熱電対で測定した。反応管内の圧力はロ

ータリーポンプで引き, ダイアフラム真空計の指示値が0.1Torr以下になってから, 反応ガスの合計流量が200SCMになるようにマスフローコントローラーを調整して, 反応管に導入した。反応管内の圧力はロータリーポンプと反応管との中間に設置したスロットバルブを調節して一定値を保持した。得られた生成物の形態は走査電子顕微鏡により観察し, 結晶性をX線回折で測定した。

3 結 果

メタンガス濃度を水素ガスで希釈して0.5~1.5 vol%まで変化させた原料ガスの生成物を走査電子顕微鏡により観察した結果, 生成物の形態はメタンガス濃度が1.0 vol%より低いと生成粒子はダイヤモンドの結晶形を示すが, ガス濃度がそれ以上に増加するにつれ単結晶粒子の集合体をなし, ミラーボール状の形態を示した。

ところで, 水素とメタンに酸素を加え, 3成分のガスを原料にした場合, 酸素がダイヤモンドの生成に効果的に作用し, ダイヤモンドの生成速度が大きくなることが知られている¹⁾。そこで, メタン6SCCM一定として, 酸素を1~10SCCMまで変化させ, 残りを水素として全体の流量を200SCCM一定に保った。4時間の反応で得られた生成物の走査電子顕微鏡の観察から, 基板上の生成物は酸素流入量の増加につれて, ダイヤモンドの面の発達した自形を示す様子が認められた。流入量酸素3SCCM以上ではこの傾向がより明瞭となった。同時に, 酸素濃度の増加に伴い生成物の粒径が小さくなったが, 24時間反応後では粒径が増大していることが認められた。

X線回折の測定結果は酸素の添加量によるダイヤモンドの結晶成長に変化は認められず, いずれの試料の回折パターンも立方晶系の多結晶の特徴を示しており, (111)面の回折強度が最も強かった。

参 考 文 献

- 1) Y. Hirose and Y. Terasawa, Jpn. J. Appl. Phys., **25**, L519(1986).

7. 補強用繊維の表面改質技術に関する研究

角田和成, 池田 潔, 山口幸一

有機材料部

1 目 的

エラストマーに短繊維を添加して得られる複合体の物性は、添加する繊維の表面性質に左右される。複合体の物性を高めるには、両材質間の「接着力」が重要な要素である。これまでに、ポリエステル (PET) のフィルムを窒素などの低温プラズマで処理することにより、アクリロニトリル-ブタジエンゴム (NBR) とのぬれ性が改善され、接着力が向上することを明らかにした。しかし、そのはく離強度はせいぜい 0.6 kgf/cm 程度と小さく、繊維表面を同様にプラズマ処理し、NBR に添加して作製した複合体の物性には大きな向上が認められなかった。本研究では薄膜作製装置 (イオンビームスパッタリング法) を使用し、プラズマ前処理 PET フィルム上に金属薄膜を作製してエラストマーとの接着性を検討した。

2 実験方法

2.1 試料

繊維の表面改質についての評価が困難であることから、比較的容易な PET フィルム (ダイヤホイル, 厚さ 0.1 mm) を用いた。接着対象物のエラストマーには非極性ゴムであり、汎用されているスチレン-ブタジエンゴム (SBR) を用いた。

2.2 表面処理および薄膜の作製

窒素低温プラズマによる PET フィルム表面の処理条件は出力 50 W , ガス圧 0.5 Torr , N_2 ガス流量 50 ml/min を標準として設定した。金属薄膜の作製についてはターゲットに Pd を用い、 $2.4 \times 10^{-4} \text{ Torr}$ の真空度で Ar イオンビームを照射し、基板の PET フィルム上に Pd 薄膜を作製した。

処理した PET フィルムの表面の観察、薄膜の厚さおよび分析は走査電子顕微鏡 (SEM) および X 線光電子分光装置 (XPS) によりそれぞれ行った。

2.3 接着および接着力の測定

接着は 20 mm 幅の PET フィルム面と、別に用意した約 3 mm 厚さの SBR トレッド配合シートを重ね合わせて、 160°C で 10 分間プレスし、加硫と同時に接着した。

3 結果と考察

3.1 PET フィルム表面への薄膜作製

窒素低温プラズマ処理を行うことによって PET フィルムの表面は粗面化されるが、適当な条件においてはシーショア構造に似たパターンのものが得られた。次に、粗面化した PET フィルムを基板に用い、室温で Ar イオンビームをターゲットに照射して Pd 薄膜を得た。15 分の照射で得られた Pd 薄膜の膜厚は XPS による分析結果から約 20 nm と推定された。

3.2 PET フィルム/SBR 接着物のはく離強度

Pd 薄膜を作製した PET フィルムと SBR 接着物において、プラズマ前処理条件とはく離強度の関係を Fig. 1 に示した。はく離強度は Pd コーティングだけでは高くならず、プラズマ前処理することによって効果が現れることを示しており、1 分の処理でも大幅に向上することが認められた。2 分以上処理すると用いた PET フィルムが薄いためか、界面はく離でなくフィルムの破断となった。

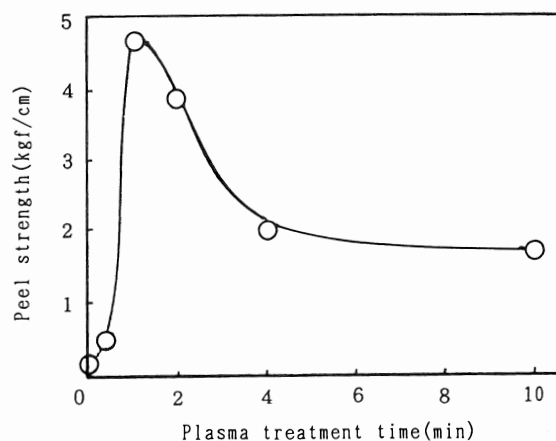


Fig.1 Effect of plasma treatment on adhesion improvement.

4 結 論

PET フィルム表面にプラズマ処理後 Pd 薄膜を作製することによって、SBR との接着はく離強度がプラズマ未処理に比べて大幅に向上することが認められた。これを繊維に应用することで、繊維/エラストマー複合体の物性が大幅に向上することが期待される。

8. イオンプレーティングによる硬質被膜の作製

上月秀徳, 奥野泰生, 山岸憲吏, 山田和俊

機械金属工業指導所

1 目 的

高温高圧下で合成されていたダイヤモンドが, 種々のPVD・CVD法などによる低圧気相合成の成功にともない, ダイヤモンドと同様に高温高圧下で合成されている立方晶窒化ホウ素(cBN)の低圧気相合成に関する研究が盛んに行われている. cBNの低圧気相合成法としては, イオン化蒸着法, アークライクプラズマイオンプレーティング法など多くのPVD・CVD法で研究されている. しかし得られたcBN膜の多くは, 基板との密着性や耐湿性などに問題がある.

本研究では, 平行磁界中での熱陰極プラズマを使った反応性イオンプレーティング法により作製したcBN膜の密着性の改善を目的として, 基板とcBN膜との界面部にN/B比を連続的に変化させた傾斜組成層の作製方法について検討した.

2 実験方法

使用したイオンプレーティング装置は, 熱陰極プラズマの安定化とイオン化率の向上を図るために, イオン化部に1対のマグネットを配置したものである.

傾斜組成層の作製は, 圧力 10^{-2} PaオーダのAr雰囲気中へのN₂添加流量を0SCCM~7SCCMの間で一定の割合で増大させ, 膜中のN/B比を変化させる方法で検討した. 蒸発源には電子ビーム(EB)を用い, 純度99.9%のBを蒸発させた. 基板にはSiウェハ-を用い, 高周波(RF)電力を印加した. 基板の前処理として, Arイオンボンバードを360s施した. イオン化電圧は0Vから70Vまで変化させた. 基板加熱は行わなかったが, プラズマ, 蒸発源などからの輻射熱により, 成膜時の基板温度は573K以上と推測される. 膜中のN/B比は, EPMAにより測定した.

3 結果と考察

反応性イオンプレーティング法によりcBN膜を作製した場合, Fig. 1(a)に示すように容易に剥離する.

成膜雰囲気中のN₂添加流量を変化させた結果, N₂流

量が0SCCM~5SCCMの間はN₂流量の増大とともに膜中のN量はほぼ直線的に増大する. N₂流量が5SCCM以上では膜中のN量はほぼ一定となり, そのN/B比は約1である.

N/B比が1より小さい膜は, 基板へのArイオン衝撃により容易にスパッターされ, 基板に生じるセルフバイアス電圧が大きい場合ほとんど成膜できない. 特に膜中のN量が0の場合著しくスパッターされる. 傾斜組成層を作製するためには, セルフバイアス電圧は-10Vから-30V程度に抑える必要がある.

基板とcBN膜との界面に傾斜組成層を作製しても剥離せずに作製可能なcBN膜の厚さは約0.5ミクロンである. 1ミクロン以上のcBN膜を得るためには, 傾斜組成層とcBN膜を交互に作製して多層膜化する必要がある. 多層膜化したcBN膜の断面をFig. 1(b)に示す.

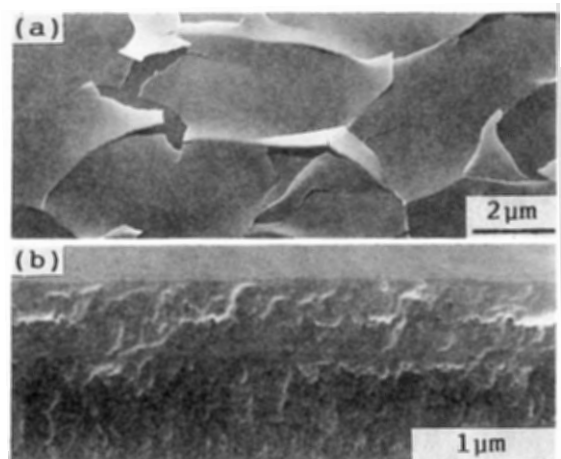


Fig.1 SEM images of ion-plated cBN films. (a)peeled film,(b)fractured section of multilayer film.

4 結 論

cBN膜の密着性の改善方法として, 基板とcBN膜との界面部を傾斜組成化することが有効である. また, 1ミクロン厚さ以上のcBN膜を得るには, 傾斜組成層とcBN膜を多層膜化することで可能である.

9-1. 電気化学的分子認識技術に関する研究

新井祥文, 藤村 庄, 毛利信幸, 勝矢良雄, 井上守正*¹

開発部, *1 企画情報部

1 緒 言

電極表面に機能性物質を積極的に化学結合あるいは吸着させて固定し, 電極素材とは異なる電気化学的挙動を發揮する電極についての研究が, 今日活発に行われている。

他方, 非線形性現象が生体において重要な機能を果たしていることに着目し, 電極を水溶液に入れた時にも非線形性を示すことを利用すると, 味覚物質であるしょ糖や食塩などを識別できることが報告されている。

この電極系の非線形性の多様化を目的として, 4-アミノチオフェノール(ATP)で金電極を修飾し, 5基本味覚物質の水溶液中での非線形挙動を観察した。

2 実験方法

電気化学的測定は, 既報¹⁾の通り, 測定極には, 長さ20mm, 直径0.5mmの金線を, 参照極には, Ag/AgCl比較電極を, 対極には炭素電極を用い, 1Hz, 0V~0.5Vの正弦波の電圧を入力した。

化学吸着法²⁾により, ATPで金電極を修飾した。5基本味覚物質には, 塩化ナトリウム(塩味), 塩酸(酸味), 甘味(グルコース), 苦味(ニコチン), うま味(グルタミン酸)を用いた。いずれも和光純薬(株)製の試薬である。また, 用いた水は, ADVANTEC(株)製 Aquarius GS-20 A型で, イオン交換水を蒸留して調製した。

3 結果と考察

抵抗とコンデンサーの並列回路は線形性であるので, 正弦波の電圧を入力すると, 同じ周波数の電流を出力し, 電圧(E)-電流(I)ループは, 右上がりの楕円となる。しかし, 水溶液の電気化学系は非線形の性質をもつので, このE-Iループが歪んだものとなる。

この電気化学系において, 4-アミノチオフェノールで修飾した金電極を使用すると, E-Iループは, 各味覚物質に特有の歪んだ形となり, 電気化学的非線形性が著しく異なることを示している。個々の出力電流をフーリ

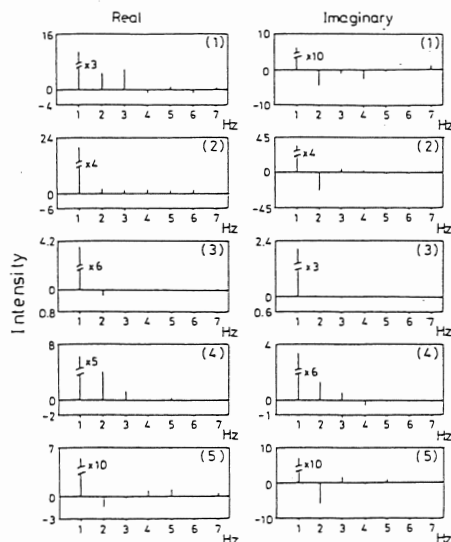


Fig.1 The intensities of FFT on the output current for each 10mM aqueous solution with the modified electrode. 'Real' is the real component and 'Imaginary' is the imaginary one. Each signature, 1 to 5, indicates NaCl, HCl, D-Glucose, Nicotine and L-Glutamic acid, respectively.

エ変換すると, この非線形性の違いがより明らかになる。Fig. 1に各味覚物質の水溶液中での出力電流のフーリエスペクトルを示した。高調波のパターンの違いが, 各味覚物質によって電気化学的非線形性が著しく異なることを示している。したがって, この電気化学的非線形性の違いを用いれば, 味覚物質の識別も可能と考えられる。

参考文献

- 1) 毛利信幸, 勝矢良雄, 兵庫県立工業技術センター研究報告書, No. 1, 51(1991).
- 2) GLERIA K. D., HILL H. A. O., LOWE V. J., and PAGE D. J., J. Electroanal. Chem., 213, 333(1986).

9-2. 機能性素材の分子認識能に関する研究

中川和治, 新井祥文*¹

皮革工業指導所, * 1 開発部

1 目的

生体膜は、分子認識、物質輸送、情報やエネルギーの交換、物質の合成と消化などの場として、非常に高選択的、高効率的に機能している。このため、これらの機能の模倣技術が次世代産業技術の一つとして期待されている。そこで、これらの機能のうち、分子認識機能の模倣技術に関連して、①分子認識材の作製技術と②電気化学的認識技術を検討中である。①に関連して、分子認識素材であるクラウンエーテルのイオン認識能の向上について検討を加えた。

クラウンエーテルによる溶媒抽出において、水相から有機相への金属塩の抽出は本質的に脱水過程であるので、その抽出能は抽出される金属イオンの水和エネルギーに著しく依存する¹⁾。特に、水和エネルギーの大きなランタノイドイオンの抽出では一部の水和水を伴って有機層に抽出されることを報告している²⁾。そこで本研究では、重水に溶解したランタノイドピクラートの溶媒抽出を行い、抽出過程における水和の影響を検討した。

2 実験

溶媒抽出は、ジクロロメタンに溶解した18-クラウン-6と軽水または重水に溶解した各種金属ピクラート(3 mM)を用いて25°Cで行った。抽出後、有機層のピクラート濃度を吸光度から求めた。

3 結果と考察

Table 1 に18-クラウン-6 (アルカリおよびアルカリ

土類金属の場合: 3 mM; ランタノイドの場合: 30 mM)を用いて抽出を行ったときの結果を示す。アルカリ金属およびアルカリ土類金属ピクラートの抽出率は水相を重水に変えてもほとんど変化が見られないのに対して、ランタノイドピクラートの抽出率はいずれも約2倍に向上し、顕著な相違が見られた。

アルカリおよびアルカリ土類金属ピクラートの抽出率が重水使用により変化しないのは、これらの金属イオンの水和エネルギーが比較的低く、溶媒抽出での有機層への移行に際してほぼ完全な脱水が行われていることを示すものと考えられる。

一方、水和エネルギーのきわめて大きなランタノイドイオンの抽出では、脱水は完全ではなく、第一水和層の一部(3分子の水)を伴って有機層に移行することがNMRで確認されており、²⁾ そのために、より水素結合力の弱い重水を用いることにより、抽出率が大きく向上したものと考えられる。実用的には、重水を水相として用いることは、1・2価イオンの抽出率を変えずにランタノイドやアクリノイドのような3価イオンの抽出効率を高めるための有効な手段となる。

参考文献

- 1) Y. Inoue, M. Ouchi, and T. Hakushi, Bull. Chem. Soc. Jpn., 58, 525(1985).
- 2) K. Nakagawa, Y. Inoue, A. Tai, and T. Hakushi, Anal. Chem., 60, 2527(1988).

Table 1. Percent extractabilities for solvent extraction of various metal picrates in H₂O or D₂O with 18-crown-6 (3 mM for alkali and alkaline earth metals; 30 mM for lanthanoids) in dichloromethane at 25 °C

Aq.	Na ⁺	K ⁺	Mg ²⁺	Ca ²⁺	La ³⁺	Ce ³⁺	Pr ³⁺	Nd ³⁺	Sm ³⁺	Eu ³⁺	Gd ³⁺
H ₂ O	6.3	69.0	0.5	28.5	12.7	13.9	13.2	11.7	11.1	10.0	7.4
D ₂ O	6.0	72.1	0.7	29.9	23.9	25.7	24.1	20.1	19.9	18.1	15.1

10. 先染織物設計の最適化に関する研究

佐伯光哉, 小紫和彦, 太田健一

繊維工業指導所

1 目的

先染織物設計工程の省力化・最適化のため, 自動的に織物設計を行い, その織物設計の情報を基に織物やその2次製品のイメージを予測できるシステムの構築を目指した。そのため, これまで当所で研究してきた色彩画像認識, 織物設計の技術に3次元コンピュータグラフィックス(以下3DCGと略す)を利用したデザイン・シミュレーションを加えて設計工程の最適化を図った。

2 装置

3次元座標計測には空間座標測定機(日本鋼管(株)製 VOXELAN (高速型))を, また3DCGデザインシミュレーションの開発にはエンジニアリングワークステーション(クボタコンピュータ(株)製 TITAN II)を使用した。

使用した空間座標測定機は, レーザースリット光を使用した非接触式であり短時間に多量の測定点の計測ができることから, 布のような形状の変化し易いものでも正確な計測ができる。また, 計測座標データはよこ 256列, たて 240行の正方形列上に配置しており, 座標データに対応した位置の白黒イメージデータが得られる。形状モデル作成などの処理には, このイメージ画像を利用することで操作性を容易にすることができた。

3 結果と考察

3.1 形状モデル作成

座標データは, シミュレートしようとする形状見本(衣類, インテリアなど)を3次元座標計測して取得した。3DCGにより立体を表示する場合, 立体を細かい面の集合体に近似して表示する。そのため近傍の頂点3つから三角形面を構成して対象物を表示した。これを形状モデルとする。計測した座標データには対象物以外のデータも含まれることから, 対象物の座標のみを選択する必要がある。そこでイメージ画像を表示し, 対象物のみをマーキングすることで対象物とそうでない領域を識別した2値化画像をマスクングデータとした。3角形面の作

成では, このマスクングデータを用いて有効データか否かを判断しながら, 対応する位置の座標値を読んで三角形面を作成した。

3.2 2次製品のシミュレーション

2次製品のシミュレーションは, テクスチャマッピング技法を用いて先染織物柄を形状モデルへ張り付けた。マッピングの際の曲面座標値の設定(どのように柄を張り付けるかの指定)は, 形状モデル表面にあらかじめ基準を決め, その点からの頂点間距離を基に設定した。

また, 柄合わせにはアフィン変換を用いた。なお, 衣類などの着装イメージを予想する場合, 衣類を構成するパーツ毎に分割してモデリングを行ったので, 衣類を構成するパーツ毎に柄合わせが可能である。このようにしてシミュレーションした例をFig. 1に示す。



Fig.1 Simulation image.

4 結 言

3次元座標計測によって取得したデータから形状モデルを作成し, これに織物柄をテクスチャマッピングして織物2次製品イメージを可視化する方法を確立した。これにより先染織物設計の最適化を図ることが可能となった。

11. 導電性セラミックスの作製に関する研究

吉岡秀樹, 石原嗣生, 石間健市, 河合 進, 元山宗之, 松井 博*¹, 網田佳代子*¹

無機材料部, *1 企画情報部

1 目 的

銅系の酸化物超伝導体では、結晶構造とともに銅の酸化還元状態をはじめとする電子状態が超伝導の出現に重要である。本研究では銅系超伝導体の基本的な構造と考えられる無限層構造を持つ化合物の作製方法、酸化還元処理及びX線光電子スペクトル(XPS)による電子状態の解析について検討した。

2 ゼル・ゲル法による無限層構造の作製

所定量のカルシウム、ストロンチウム、銅の酢酸塩水溶液にエチレングリコールを添加し、加熱した。溶液のpHが8以下では水の蒸発によって沈澱が生じてしまうが、pHを8以上に保っておくと沈澱を生じることなく高粘度のゲルが得られた。ゲルを空气中800°C、さらに酸素気流中1000°Cで焼成すると、Fig. 1のX線回折パターンに示すように無限層構造の化合物 $\text{Ca}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{CuO}_2$ が得られた。得られた化合物はゾル・ゲル法によって作製したため不純物相が少なく、高粘度のゲル状態を利用した薄膜や繊維の作製が期待できる。

3 焼成雰囲気と無限層構造の安定性

無限層構造に超伝導性を付与するためには、酸化還元

処理により銅の価数(形式電荷)を2.0から10%程度ずらす必要がある。このため酸素H I PやA r中での加熱処理を行い、銅の価数を1.8~2.2まで変化させた試料について交流磁化率と電気伝導度を測定したが、超伝導体は得られなかった。処理後の試料のX線回折パターンから、一部他の結晶構造に変化していることが確認され、無限層構造が他の銅系酸化物超伝導体よりも酸化還元処理に対して不安定であることがわかった。このため無限層構造にホールや電子をドーピングするためには、次節に述べるような超高压の利用が有効であると考えられる。

4 無限層構造超伝導体の電子状態

超高压下では無限層構造は常圧下よりかなり安定で種々のイオンを固溶できることが報告されている。大阪大学産業科学研究所金丸研究室では5万気圧下で無限層化合物 $\text{La}_{0.1}\text{Sr}_{0.9}\text{CuO}_2$ を作製し、 $T_c=40\text{K}$ の超伝導体であることを明らかにした。この試料のX線光電子スペクトルを測定し、電子状態を解析した。Fig. 2に銅の2pスペクトルを示した。メインピークの線幅と940~944eVのサテライトの大きさから、ランタンの固溶により銅の価数が増加していることが判明した。しかし、ホール係数の測定からは電子伝導であり、XPS測定では表面や粒界の電子状態を反映していると考えられる。

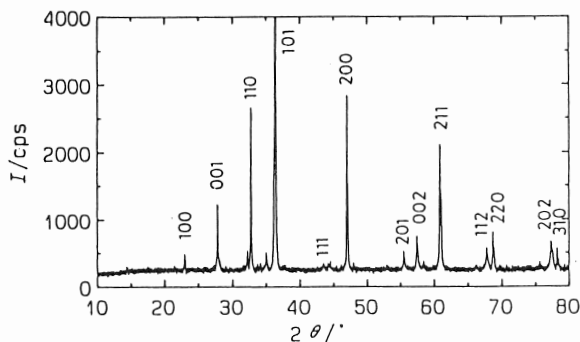


Fig. 1 XRD patterns of $\text{Ca}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{CuO}_2$ prepared by the sol-gel method.

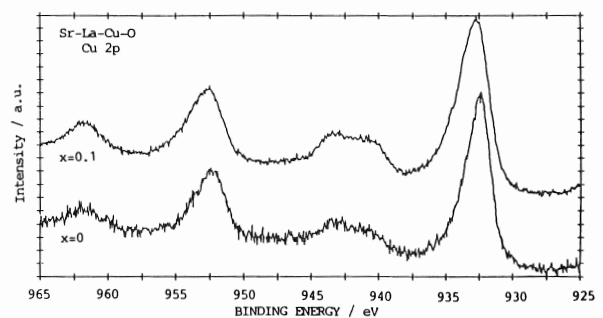


Fig. 2 Cu2p XPS spectra of $\text{La}_x\text{Sr}_{1-x}\text{CuO}_2$ prepared under high pressure of 5GPa.

12. ポリエチレンフィルムのハイバリアー化に関する研究

山崎 潔, 角田和成

有機材料部

1 緒 言

ポリエチレンは価格、物性、加工性などの利点から包装フィルムとして多く用いられているが、ガスバリアー性に難点がある。この改善のため、基材の特徴に影響を与えることなく表面改質により、ガスバリアー性を高める技術を開発した。

2 実 験

2.1 試 料

市販の低密度ポリエチレンフィルム (60 μm厚み: プラス工業(株製)) に対し、その表面に Si 化合物を含むバリアー層を形成させるため、クロム酸混液による前処理の後シランカップリング剤 (γ-グリコシドキシプロピルトリメトキシシラン: 東レダウコーニングシリコン(株製 SH 6040) の希釈液を塗布し、乾燥後 Air プラズマ処理を行った。なお、用いたシランカップリング剤はメタノールに可溶であり、希釈、洗浄 (超音波) にはメタノールを使用した。

プラズマ処理については、外部電極法により、真空度 2 mmHg 程度の空気中にて、RF パワー 50W, 2 min の条件下で行った。

2.2 測 定

ポリエチレンの濡れ性改良のための酸前処理効果については、水接触角測定により確認した。

フィルム表面の Si を含むバリアー層の形成の確認は、FT-IR, ESCA により分析した。

バリアー性の変化については、濃度法ガス透過度測定装置 (柳本製作所製) を用いて、酸素透過度 (20°C) を測定し評価した。

3 結果と考察

ポリエチレン表面に塗布されたシランカップリング剤がプラズマ処理により化学結合し、超音波洗浄後にも表面に留まっている量と、酸素ガス透過性の変化を見た。Table 1 には、未処理フィルムに対する処理後の、なら

Table 1 O₂ permeability of the plasma treated LDPE films.

LDPE films		O ₂ permeability (cc/m ² ·24 hrs·atm, 20°C)	
Untreated	untreated	2360	
	Me-OH washed	2300	
	Air plasma	2650	
Plasma treated	Silan coupling agent conc.(%)	Cromic acid Mix. pretreated	Air plasma pretreated
		10	1650
		40	2220
	70	1800	

Table 2 Si concentration on the surface of treated films on the ESCA spectra.

Film No.	Si concentration (%: Si 2p/C 1s)
1	30.8
2	23.8
3	13.9

Silan coupling agent conc.(%);
No.1=10, No.2=40, No.3=70

びに前処理の違い (酸処理とプラズマ処理) による酸素透過度の変化を示した。Table 2 には ESCA スペクトルの C, N, O, Si 元素のピーク面積分析から求めた比をす。プラズマ処理によるフィルム表面への Si の結合により、ガスバリアー性の向上は認められるが、塗布液濃度さらには表面 Si 濃度との関係も乏しく、処理方法の効果的な条件把握はできなかった。

4 結 論

ポリマーフィルム表面に Si を含むバリアー層を形成させるため、シランカップリング剤塗布とプラズマ現象を応用する手段は、簡便、有効かつ実用的な方法であることがわかった。

13. セラミックスの高度穴あけ技術の開発

山本章裕, 杉本 護, 島津忠司, 三宅輝明, 森山茂樹, 鞍谷文保,
岸本 正, 野崎峰男, 安東隆志, 日下貴之, 有年雅敏^{*1}, 福地雄介^{*1}

生産技術部, *1 企画情報部

1 目 的

従来, セラミックスの加工はダイヤモンド砥石による研削加工で行われているが, 加工能率が悪く, 加工面にマイクロクラックが発生するなどの問題がある。また, 研削加工では, 平面の加工は簡単であるが, 穴の加工は下穴があいていない場合には, 難しいのが現状である。

そこで, セラミックスの高度生産加工技術を開発するため, マイクロクラックが発生しないといわれている超音波加工を用い, セラミックスの穴あけ加工を試みた。特に, 超音波加工においては, 種々の形状のホーンが提案されているので, ホーン形状が加工能率に与える影響や加工条件と穴あけ速度などの関係について検討した。

2 実験方法

超音波加工の加工条件としては, 工具の振動数(16, 20, 25kHz)ならびに振動子への入力(100, 200, 300W)を取り上げ, 砥粒の粒度, 加工圧は一定とした。また, ホーンはエキスポネンシャル形ならびにステップ形を取り上げ, 工具をロウ付けする前の状態で振幅拡大率が4.5となるように設計・製作し, うず電流式の非接触変位計を用い, 無負荷時の振動子への入力と工具振幅との関係を求め, ホーンの性能を評価した。さらに, ステップ形の場合には, 補助ホーンを取り付け, 非接触変位計を用いて加工中のホーンの振動状態も測定した。

実験は, 工具としてステンレス鋼のパイプ(SUS304, 外径8.0mm, 内径7.0mm, 長さ30mm)を用い, 加工液は炭化ホウ素と水の混合液(粒度#220, 混合比20wt%)をかけながら, 炭化ケイ素の角材(15×15×100mm)に, それぞれホーンの形状, 工具の振動数, 振動子への入力を変えて, 加工圧0.30MPaで穴あけ加工を行った。

3 結果と考察

加工実験の前に振動子への入力に対するエキスポネンシャル形とステップ形ホーンの未加工時の工具の振幅を測定した結果, どちらのホーンも振動子への入力が増えれば工具の振幅も増えるが, ステップ形の方がエキスポネンシャル形よりも振幅が2~3μm大きくなって

ることがわかった。Fig. 1は工具の振動数を25kHzとした場合の振動子への入力と加工速度の関係を示したもので, どちらのホーンも入力が大きくなると加工速度も大きくなっているが, 振幅の大きなステップ形で加工した方が必ずしも加工速度が速いというわけではないことがわかる。

また, この傾向は, 16, 20kHzの場合も同様であった。

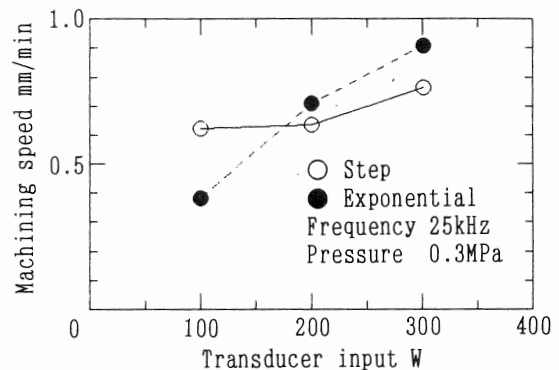


Fig.1 Relationship between transducer input and machining speed

Fig. 2は25kHz, 100Wで加工した場合の加工中のホーンの振動の測定例を示したものである。(a)に示すように加工状態が良い場合には, 10kHzのところを除けば振動数と同じ25kHzのところには大きなピークがあらわれているだけであるが, (b)の加工状態が悪い場合には, 色々な成分の振動があらわれており, 振動状態が不良であることが明らかとなった。すなわち, 補助ホーンの振動を測定することにより, 良好な加工状態が得られる適正条件の選定や加工状態の監視ができることがわかった。

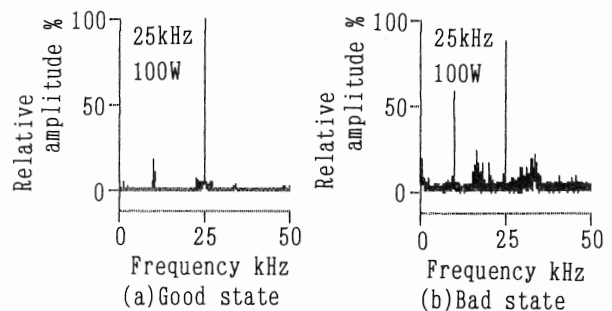


Fig.2 Measurement of horn vibration

1.4. 搬送車の視覚に適応可能なリアルタイムシーン解析技術に関する研究

加藤敏春, 尾野凱生, 一森和之, 島田哲夫, 坂本豊和, 北川洋一, 松本哲也, 金谷典武, 中里一茂

電子部

1 目 的

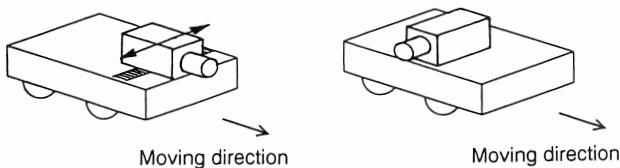
近年, 工場内, 特に騒音や悪臭など人体に悪影響を及ぼす環境下での作業を自動化する要求が強まってきている。その1つに製品搬送の無人化がある。現在実用化されている製品搬送車は, 主として予め決った位置に設置されているライン上しか進めないタイプのもので, その機能は限られている。そこで, これにシーン(周囲の情景)を解析する障害物認識機能を持たせた搬送車の開発が求められている。そこで本研究では, 単眼による三角測量方式を用いたシーン解析法を検討した。

2 原 理

シーン解析とは, TVカメラで得られる画像中の特徴点までの距離を求め, いわゆる距離画像を作成する作業である。今回検討した方法では, 1台のTVカメラを1軸駆動ステージ上に設置し, カメラレンズの光軸と垂直な方向にステージを移動させる。同時にビデオレート(30回/秒)で動画像を入力する。動画像処理装置で画像中のエッジを抽出し, カメラの移動方向と垂直な方向のエッジを追跡する。エッジの移動量が距離に比例するため, 三角測量の原理から, 画像中にある障害物等の特徴点までの距離を測定でき, 距離画像を作成することができる。

実際の搬送車への設置方法をFig. 1に示す。設置方法には,

- (a)カメラを搬送車の前方に取り付け, 搬送車を静止させた状態でカメラを矢印の方向に移動させて動画像を入力し, 前方のシーンを解析する。
- (b)カメラを搬送車の側方に取り付け, 搬送車が移動している状態で, 固定されたカメラで側方の動画像を入力し, 側方のシーンを解析する。



(a)for front scenes (b)for side scenes

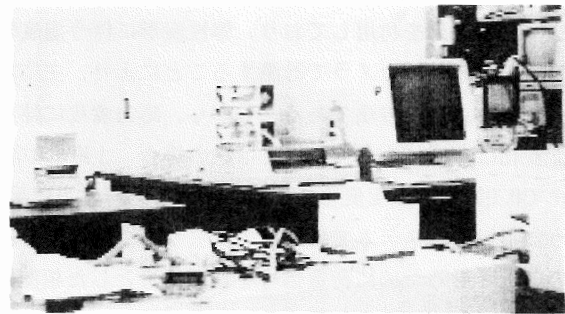
Fig. 1 Methods for measuring scenes.

2つの方法が可能である。

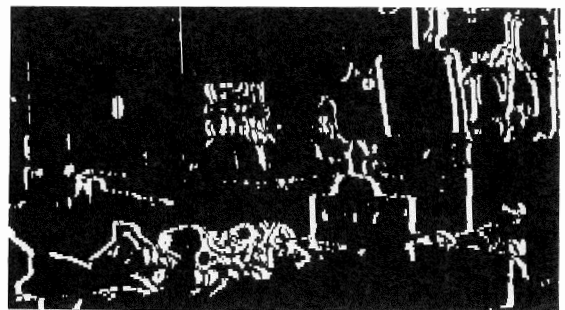
また通常, TVカメラを用いる立体視では, 2台のカメラ間の対応点を求めることで距離を測定する¹⁾。この演算は時間がかかる上に対応点決定のミスが多いが, 今回の方法では, 対応点決定の信頼性が向上する利点がある。

3 実 験

シーン解析実験は, コンピュータや机, ロッカー等の並んでいる研究室で行なった。1軸駆動ステージ上にTVカメラを設置し, 水平方向に約27秒間に20cmだけ移動させて動画像を入力した。入力された画像の例とその縦方向のエッジ抽出結果をFig. 2(a), (b)にそれぞれ示す。抽出されたエッジを時間を追って追跡し, その移動した画素数から各エッジまでの距離を求めた。その結果, 両眼立体視¹⁾に比較して, 簡単な画像処理で距離画像を作成できることが明らかになった。



(a) An example of measured scene.



(b) One-dimensional edge-enhanced image for (a)

Fig. 2 Experimental result.

参 考 文 献

- 1)H. K. Nishihara, Opt. Eng., 23, 536(1984).

15. 赤外線応用による非破壊検査技術の開発

福地雄介*¹, 杉本 護, 島津忠司, 三宅輝明, 森山茂樹, 有年雅敏*¹,
鞍谷文保, 山本彰裕, 岸本 正, 野崎峰男, 安東隆志, 日下貴之

生産技術部, *1 企画情報部

1 目的

高機能が要求される最近の機械部品には、常に破壊の原因となる欠陥の検査は不可欠である。通常、X線、超音波などの非破壊検査法が用いられるが、いずれの方法も欠陥の形状寸法や位置が測定対象であり、使用時の実動荷重下での応力、例えば欠陥の危険度までは測定できない。

そこで、本研究では、応力変化を温度変化の分布として計測できる赤外線応力画像法を用いた欠陥検出と応力測定を同時に行うことのできる非破壊検査技術について検討を行う。

2 実験方法

弾性変形する固体においては、膨張すると温度は下がり、収縮すると上がる熱弾性効果がある。赤外線応力画像法は、本効果を利用しており、弾性変形に伴う温度変化の分布を赤外線カメラで計測することにより、主応力分布を求める方法である。しかし、応力変化に伴う温度変化は非常に小さく、例えば鉄の場合、1 MPaの応力変化で0.001°Cの温度変化である。従って、Fig. 1に示すように本計測システムでは外乱の除去ならびに温度分解能の向上させるために荷重信号を参照信号とした相関処理ならびに積算処理をしている。

実験にはステンレス鋼SUS405製の片側切欠き付き平板

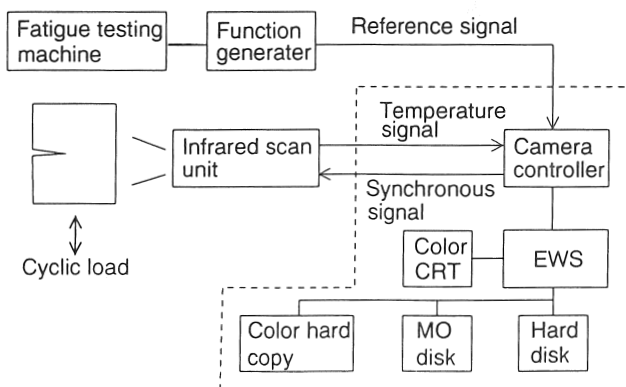


Fig. 1 Schematic of thermoelastic stress video system.

試験片を用い、予め疲労き裂を導入した。測定面の放射率を約1.0にするため黒体塗料を塗布し、電気油圧サーボ疲労試験機を用いて繰り返し速度30Hzで負荷を与えて、応力測定を行った。

3 結果および考察

Fig. 2は、応力測定結果の一例を示したもので、この程度の画像を得るには数分程度の計測時間で測定できる。応力値が最も高いのがき裂先端で、き裂先端に近づくに従って応力値が高くなっている。この応力画像からき裂先端の位置を理論的には約0.3mm程度の精度まで決定することができる。さらに、き裂先端周辺の測定した主応力からき裂先端の応力の特異場を表すパラメータである応力拡大係数K値も算出可能である。

本研究に用いた赤外線応力画像法は、欠陥位置の検出精度は他の検査方法よりも劣るが実働荷重下の応力分布を短時間に直接測定できるため、他の非破壊検査方法と組み合わせるとより効果的に利用することができる。

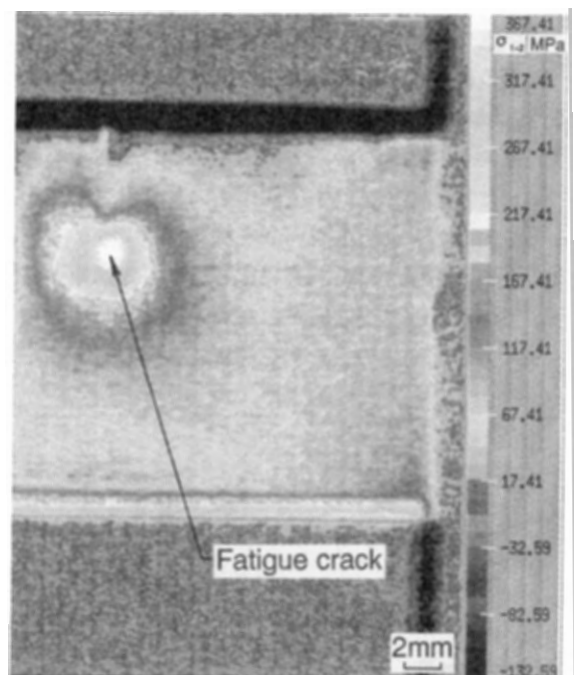


Fig. 2 Distribution of principal stress sum changes.

16. 刃物としてのマルテンサイト系ステンレス鋼の熱処理特性について

後藤浩二, 奥野泰生, 西岡敏明, 山中啓市, 永本正義

機械金属工業指導所

1 目的

最近, 地域産業である家庭刃物や利器工匠具などの製造業界では, 品質の向上と高級化を目的として, マルテンサイト系ステンレス鋼の利用が急増している。

しかし, それらの企業では, 刃物としての品質を大きく左右する肝心の熱処理工程を外注にたよりにくく, 安易に中途半端な方法で行っているのが現状である。特に, 量産品の場合, 品質の安定という点でこの外注管理が最も重要なポイントとなる。

本研究では, 刃物材料として利用する場合のマルテンサイト系ステンレス鋼について, その加熱および冷却過程における挙動を調べ, 安定した品質の得られる処理条件を検討した。

2 実験方法

供試材として, マルテンサイト系ステンレス鋼のうち SUS420J2 や SUS440C などを選び, 含有炭素量の差による熱処理特性の違いについて検討した。また, それぞれについて, 被処理物の大きさによる熱処理特性の違いについても検討した。さらに, 試料の真の温度変化を検出するための熱電対を挿入するセンター穴をあけ熱処理を施した。その熱処理にはガスおよび油冷却形真空熱処理炉を使用し, 1123K で予備加熱, 1323K でのオーステナイト化処理した後, 窒素ガスによる衝風冷却を行った。さらに, 453K の焼もどしを施した。

3 結果と考察

真空熱処理中の温度・時間曲線に及ぼす試料サイズの影響を Fig. 1 に示す。サイズの大きなものほど昇温時間は長くなり, 冷却速度も遅くなっている。通常の大気中の熱処理では, 直径 1mm につき 60s の保持時間が必要とされているが, 真空熱処理における熱伝導は, その媒体が希薄なため, 幾分違ったものとなる。本実験の結果では, 1123K の予備加熱で直径 1mm につき 120s の保持時間をとれば, 1323K でのオーステナイト化における保持

時間は, 直径 1mm につき 60s で良いことがわかった。

さらに, それらの熱処理硬さをロックウェル硬度計を用いて調べた結果, 試料直径 20~100mm について, 0.27C% 含有で HRC53~54, 0.39C% で HRC54~56, 0.98C% で HRC53~58 であった。全体的に, 直径が大きいものほど, その硬さは低めの値を示した。追加実験の結果, これは冷却速度の影響によるものであることがわかった。

4 結論

- (1) 現場の熱処理では, 炉内雰囲気温度が指示されるだけで実際の被処理物の温度変化はわからない。本実験では, 被処理物に直接熱電対をつけることにより, 熱処理で最も重要な真の昇温挙動や保持時間, さらに冷却挙動を詳細に把握することができた。
- (2) 得られた試料の組織や硬さ分布などを調査し, 含有炭素量の差や被処理物の大きさによる熱処理特性を明らかにした。
- (3) これらのデータをもとに, 実際に量産体制をとった際を想定して刃物形状の被処理物の熱処理を行った結果, むらなく安定した品質が得られた。

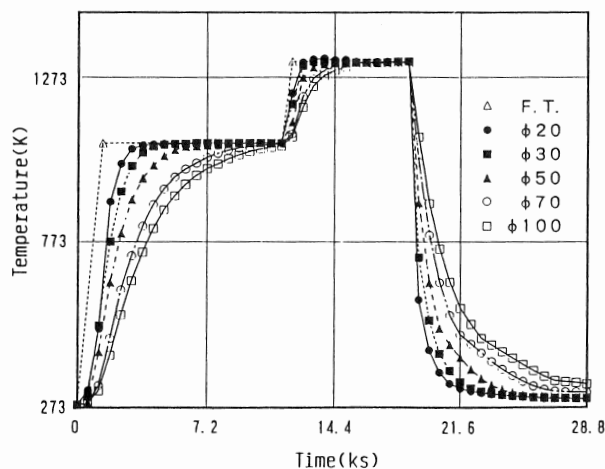


Fig.1 Effect of specimen sizes on temperature-time curves during vacuum heat treatment.

17. 絹の表面処理に関する研究

中野恵之, 磯野禎三, 石川 齋, 瀬川芳孝, 網田佳代子*¹, 仙崎俊明

繊維工業指導所, *1 企画情報部

1 緒 言

最近, 絹繊維の多様化が進み, 新しい用途開発を目的とした素材開発が必要と考えられる. 本研究では, 絹織物の酸素低温プラズマ処理による表面改質程度を表面積変化から評価することにより, 絹織物の加工技術の改善や差別化製品の開発を最終目的とする.

平成2年度の経常研究「低温プラズマ処理による絹の表面改質に関する研究」において, 酸素低温プラズマ処理を施した絹繊維の走査電子顕微鏡による観察を行った結果, 表面の凹凸効果が確認された. 今回はガス吸着法¹⁻³⁾による非表面積を測定し, 電子顕微鏡では確認できないミクロなレベルでの表面状態を検討した.

2 実 験

2.1 試料

絹(添付白布6目付 JIS L 0803 準抛品)

2.2 プラズマ処理

プラズマ処理は, (株)サムコインターナショナル研究所製の装置を用い, 放電電力50W, 真空度 0.5Torr, 処理時間30min, 注入酸素量50mL/min. の条件下で行った.

2.3 測定

(1) 試料の比表面積測定は, 試作したガス吸着方式の表面積測定装置を用いて行った.

試料管は試料容量30mLのものを用い, 3g程度の試料量で測定した.

脱気処理は, 1日から2日以上, 試料からのガス発生がなくなるまで行った.

(2) 試料表面の状態観察は, 走査型電子顕微鏡(株)日立製作所製 S-800型)を用い, 倍率2万倍で行った.

3 結果と考察

Fig. 1 に試料の電子顕微鏡写真を示す. この観察から, プラズマ処理された試料の表面に凹凸が確認された. 次に重量あたりの比表面積を測定したところプラズマ処理された試料は未処理のものに比べて約18%減少した. このことから, 絹繊維に対する酸素低温プラズマ処理は,

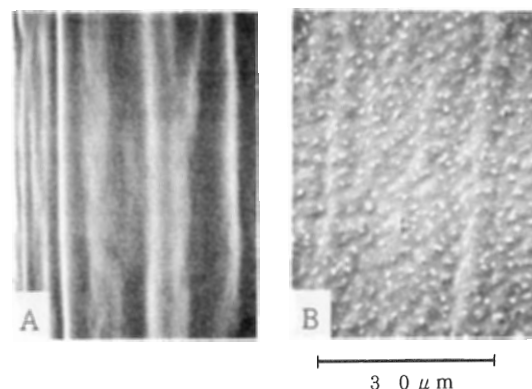


Fig.1 SEM photographs of normal silk and oxygen plasma treated silk.

A: normal silk. B: plasma treated silk.

マクロ的には表面に凹凸効果を与えるが, ミクロ的なレベルでは細部の微小表面をなめらかにする効果があると考えられる.

4 結 言

- (1) 絹生地に酸素低温プラズマ処理を行ったところ表面に凹凸効果が確認できた.
- (2) 酸素低温プラズマ処理を行った試料は未処理の試料に比べて比表面積が約18%減少した.
- (3) (1)(2)の結果から, 絹に対する酸素低温プラズマ処理は, マクロ的には凹凸効果があるが, ミクロ的には表面をなめらかにする効果のあることが分った.

参 考 文 献

- 1) 近藤精一, 石川達雄, 安部郁夫編, “吸着の科学”, 丸善(株), (1991), P. 31.
- 2) 渡辺信淳, 渡辺 昌, 玉井康勝編, “表面および界面” 共立出版(株), (1988), P. 117.
- 3) 小竹無二雄ら, 実験化学講座7 界面化学 丸善(株), (1956), P. 475.

18. 住空間における新商品のパイロットデザイン開発

真鍋元保, 山本郁也, 古谷 稔, 松浦信義

産業デザインセンター

1 目 的

地場産業の新商品開発力の向上を図ることを目的に、デザイン開発の手法拡大の手段として、県下産業技術・素材の豊富さに着目し、新しい商品開発の可能性を追求する。地場産業の現状は、個々の既存技術や流通あるいは商品分野にとらわれ、その商品開発は、モデルチェンジや、生産性の向上を図るための設備拡充や素材開発に終始している。

新たな地場産業の飛躍を考え、「豊かさ」「ゆとり」をテーマに、大きな変革が期待出来る日本人の生活環境（衣・食・住）をとらえ、新たな視点から商品開発を試み、パイロットデザインとして提示する。このことにより、新しい時代に向けての地場産業における商品開発の可能性を高め、産業振興に役立てる。

2 理 論（調査結果）

2.1 生活用品や我々を取りまく商品群は、単一素材や単一技術で成りたつものは少なく、複合化されたものが多い。しかし現在の地場産業商品は、単一素材・技術に片寄る傾向があり、美術・工芸品分野に位置するものを除くと、その付加価値要素に欠ける。

2.2 住空間を構成する生活用品は、住宅産業の変革とその競合の中で、家具をはじめとする住生活機能を付加するための単独製品分野が狭められて来ている。（住宅構成部品として組み込まれる）

2.3 工業生産化の中で、ローコスト化が進められると共に、差別化の要素が増える傾向もあり、玄関ドア、窓まわり、ベランダ、照明器具、寝具等は、多様化の方向が認められる。しかしこれらの領域は、住宅産業の大型化に相応した大手企業に占められているか、その下請産業でチェーン化されているのが現状である。

2.4 住空間のとらえ方を生活環境に広げると、低迷する経済の活性化をねらいとした、日本の立遅れた公共的施設、公共的空間への拡充投資が有力な分野として期待出来る。建築・土木が中心と考えられるが、その関連

備品群は、新しい製品分野として開発の余地が大きい。

3 新商品開発（分野設定～商品開発）

3.1 兵庫県独自の地場産業競合力として、県下特産業種の豊富さに着目し、その技術と素材を融合化することによる兵庫県のオリジナル製品を開発する。

3.2 分野設定の1. 前記理論に基づき、住空間については、玄関ホールの差別化（装飾効果）、機能性（接客効果）、生活文化性（日本の慣習的セレモニー）をねらった製品の位置づけを試みる。

3.3 分野設定の2. 生活環境備品として開発を進めて来たストリートファニチャーや、ガードフェンスの商品化に対し、異業種融合を積極的に進め、製品開発から施工実験、商品化に対応するための企業グループ化に至るデザインプロモーションを実施した。

3.4 商品開発（パイロットデザイン）

P.1 「住まいの装飾的機能を追求したテーブル&スツールセット」

豊岡の杞柳編組技術、西脇の繊維、姫路・龍野の牛革、淡路の線香とポプリ・ハーブを活用した融合化デザイン企画商品

P.2 「公共的空間形成のための整備品」

鎖、鉄鋼、鋳鉄、建具の業界を開発グループとして位置づけ、ガードフェンス「Woody Garland」を環境整備品パイロットデザインとして商品化し、生産・供給体制の確立までをデザインプロモートした。

4 結 論

本研究の基礎は、兵庫県地場産業技術の多様性を生かすことによる、異業種技術・素材の融合化が商品開発戦力として大きな資産であることをパイロットデザインとして実証するものであり、開発テーマの設定の中で、それぞれの技術の改善を誘発し、新しい市場開発へのデザイン展開法として有効な手段であると確信した。

19. 鞣製工程合理化・省力化に関する研究

有馬純治, 志方 徹, 安藤博美, 岸部正行, 桑田 稔, 中川和治, 松下 啓, 佐伯 靖, 原田 修, 水谷茂章

皮革工業指導所

1 目 的

県下の製革業は大部分が零細企業である。最近革製品に対する消費者ニーズの多様化に加えて、海外からの輸入も急増しており、この他皮革排水処理費の企業負担の増加、あるいは労働力の確保が困難となっており、今後とも非常に厳しい環境下にある。したがって製革業が今後安定した発展を図るには基盤の強化が必要であり、その一環として製造工程の合理化、自動化を図る必要がある。そこで県下の製革工場がこれらのことについて、どのように対処しているかあるいはどのような方策をたてているかの実態調査を実施すると共に、製革工場において各工程（水漬け工程から染色・加脂工程）における自動化および省力化の実験を行い、二、三の知見が得られたので報告する。

2 実験方法

2.1 水漬工程の水洗水の調査

製革工場（龍野市）のパドル（容量12m³および8m³）を使用して、原皮100枚（1枚約30Kg）を投入して実験した。水洗方法は流水水洗およびバッチ水洗の2通りで行った。調査項目は水量、塩分濃度、pH、処理時間などである。

2.2 浸酸・鞣し工程のpH管理および簡易型温度センサーによる自動化の検討

浸酸および鞣し浴液のpHをpH試験紙とpHメーターで測定し、pH試験紙の信頼性を検討し、併せて鞣し工程における温度管理の方法について、市販の温度センサーおよび温度調節器を用いて検討した。

2.3 廃水および皮の分析

廃水のpHおよび水温の測定は東亜電波工業（株）社製ポータブルpH計HM-11P型を用い、塩分濃度の測定にはYSI社製電気伝導度計MODEL33型を使用した。塩分、窒素分およびその他の化学分析はJIS K 0102に準じた。

3 結果と考察

3.1 製革業の実態調査

製革業における従業員数は過去10年増加していない。

その対策として工程の自動化・省力化を望んでいる企業が多かった。小企業では設備投資する余裕がなく、レイアウトの変更を伴う工程の改善方法は実施できない状況にあり、各工程の自動化・省力化あるいは工程管理のできる装置の設置を望んでいた。しかし、中堅企業では工程の改善が進んでいるところが多く、自動化は主に仕上げ工程で行われており、自動化によって減った人手を他の工程に配置して合理化を図っていた。

3.2 水漬工程水洗水の節減および自動化の方法

製革工場のパドルを使用して、日常行われている水漬処方にしたがって調査実験を行った。その結果をまとめると、①原皮からの脱塩は浴比の大きい（300～400%）場合は水漬初期において70%程度で、小さい（200%）場合で50%以上であった。②水洗は汚物と浴液中の塩分の除去と考えると、長時間の連続流水水洗は必要なく短縮が可能である。また、用水の節減という観点からはバッチ水洗の方が有効である。③原皮の柔軟化を水分の吸収率で測定した結果、水漬時間6時間で60%以上で、見かけ上の水分率は生皮の状態まで達していたが、皮線維の細部にまで水分が十分に浸透していないものと考えられるので、水漬時間は十分にとる必要がある。④水漬工程の自動化の方法としては、タイマー、電気伝導度計、電磁弁および動力との組合せで可能であると考えられる。

3.3 鞣し工程の温度センサーによる管理法

クロム鞣しをする場合、pHの管理は大切なことであるが、皮と鞣し剤との反応は時間と温度およびpHの相互作用によって決定される。現在、鞣しはpHと反応時間で管理している場合が多い。しかし、反応温度が鞣しに影響を及ぼしているのは明らかであり、季節を通して一定の鞣し革を調製するには、温度管理が必要である。そこで、ドラムの薬注口に熱電対を装着し、これと接続したデジタル温度調節器により所定温度になるとドラムの回転スイッチの切断を自動的に行う装置を考案し、現場で実験を行った結果、一定の品質の革が調製されるようになった。

20. 含油脂食品の酸化防止機構の解明と抗酸化物質の有効利用

山中克人, 前川季義

開発部

1 目的

分子内に二重結合を持つ食用油脂の自動酸化防止には活性酸素に対するアセプターとして、主として、フェノール性水酸基含有化合物が使用されている。最近、我々は手延素麺に塗布された綿実油の酸化抑制効果が、麺帯に生存する微生物・糸状菌に起因することを報告した。

今回は、これら微生物およびその生産物質の酸化防止機構と利用について検討を行った結果を報告する。

2 実験

2.1 使用菌株と生産物質

当センターにおいて分離した糸状菌・アスペルギルス属 (No. B11-6) を使用した。素麺粉碎物-綿実油-食塩を主成分とする培地上に菌株を培養後、生産物質を抽出、硫酸沈澱-透析-クロマト法により精製した。

2.2 菌株の抗酸化試験

綿実油-蔗糖-食塩-ミネラル系水溶液において、36℃・10日間反応を行った。菌株とその生産物質を手延素麺用水中に懸濁または溶解させて、油脂の酸化防止効果を試験するとともに手延素麺の品質を試験した。

3 結果と考察

3.1 水溶液における綿実油の抗酸化効果をTable 1に示した。菌株を使用しなかった系では、油脂の過酸化価は499meq/kgであったが、菌株を添加した系は、酸化が抑制されて、反応開始時と同程度の37meq/kgであった。また、油脂の脂肪酸組成比率は、不飽和結合としての二重結合を2ヶ含有するリノール酸は減少せず、微生物の代謝によると推定できる二重結合1ヶ含有するパルミトリン酸とオレイン酸比率が増加した。これらの結果は、液体培養中で使用した菌株は、抗酸化効果を顕著に発揮していることを示した。

3.2 手延素麺に対して、菌株およびその生産物質を使用小麦粉20kg当たり各々0.3mg, 100mg 添加した。製造後1年間貯蔵した後、油分について分析した。結果をTable 2に示した。菌株およびその生産物質の使用は、塗布綿実油の酸化を効果的に抑制していた。手延素麺の

Table 1 Analysis of incubated oils

materials	recov	POV	AV	fatty acid %		
	ery %	meq/kg		C ₁₆₌₀	C ₁₈₌₁	C ₁₈₌₂
starting		41.0	0.1	26.1	18.6	48.9
without mould	100.0	498.7	0.2	28.0	19.7	48.0
with mould	92.0	36.5	3.9	27.5	19.0	48.9

*C₁₆₌₀:palmitic C₁₈₌₁:oleic C₁₈₌₂:linolic

Table 2 Crude oil analysis of TENOBESOMEN at HINE levels

materials	crude	POV	AV	fatty acid %		
	oil %	meq/kg		C ₁₆₌₀	C ₁₈₌₁	C ₁₈₌₂
without(ref.)	1.21	51.6	33.4	25.6	18.0	49.1
with ext.E*	0.93	10.7	36.0	22.2	16.7	56.5
with mould	1.14	22.9	31.3	22.3	15.9	55.6

E* : partially refined enzyme from mould

臭気分析結果もこの減少を裏付けていた。特にリノール酸の減少抑制は際立っていた。

4 結論

微生物およびその生産物質による酸化防止効果を研究した結果、その機能は生成した脂質過酸化物を分解して、油脂中に蓄積するのを防止する働きに起因すると推定できた。また、手延素麺におけるこれらのより過剰な存在は、塗布油脂の安定化におおきく寄与し、品質を長期間維持するのに有効であった。

2.1. 酵素固定化多孔質膜における酵素反応効率化のための反応系計算モデルの開発

阪本英男, 藤村 庄, 隅田 卓, 新井祥文

開発部

1 目 的

酵素を固定化した多孔質膜をバイオリクターとして用いると, 基質溶液を高い利用率で使用できることや酵素の繰り返しの使用が可能であるといった利点が知られている。

しかし, 酵素反応を任意に制御するには, バイオリクターにおける一連の過程について理論的な解明が必要であり, 解明すべき要因の一つとして, 基質溶液を多孔質担体へ有効に輸送するための流れの条件を求めることが化学工学的な観点から重要であると考えられる。

流れを支配する一般的な方程式としてナビエーストークス方程式 (以下, NS方程式と略す) が知られており, NS方程式を一定条件の下で解くことで流体輸送を解明することができる。

ここでは, 微分方程式の数値解析方法の一つである差分法によりNS方程式を解くための計算手順について調査し, 実際に二次元の層流についてNS方程式の数値解析を試みた。

2 流れの一般的な解析方法

2.1 流れの基礎方程式¹⁾について

流れを記述する基礎方程式は, 連続の式とNS方程式であり, 以下の式で表される。

$$\nabla \cdot \mathbf{v} = 0 \quad (1)$$

$$\frac{\partial \mathbf{v}}{\partial t} + (\mathbf{v} \cdot \nabla) \mathbf{v} = -\text{grad} p + \frac{1}{Re} \Delta \mathbf{v} \quad (2)$$

ここで, \mathbf{v} は流速, p は圧力, Re はレイノルズ数, $\nabla \cdot$, ∇ , Δ は空間についての偏微分を表す。

2.2 数値計算方法

NS方程式は非線形方程式であり, 数値計算によらなければ解くことができず, 差分法¹⁾は偏微分方程式の有力な数値計算法である。

ここでは, 境界適合座標法²⁾により得た格子上の物理量により差分計算を行った。

用いた格子を Fig. 1 に示す。

2.3 NS方程式の数値解析手順

NS方程式を解くにあたり, 渦度と流れ関数を導入し, 以下のように記述される差分方程式に変換し, これを解いた。

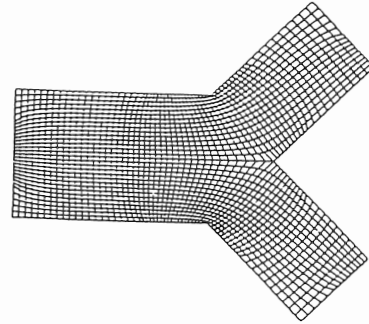


Fig.1 Grid generation for numerical calculation.

$$\omega_t + (\Psi \eta \cdot \omega \xi - \Psi \xi \cdot \omega \eta) / J = (\omega \xi \xi + \omega \eta \eta) / (Re \cdot J^2) + P \cdot \omega \xi / Re \quad (3)$$

$$(\Psi \xi \xi + \Psi \eta \eta) / J^2 + P \cdot \Psi \xi = -\omega \quad (4)$$

まず空間について解き, 次に時間で発展させ流れが定常状態に達するまで反復計算を行った。

分岐回りの流れについての解析例を Fig. 2 に示す。

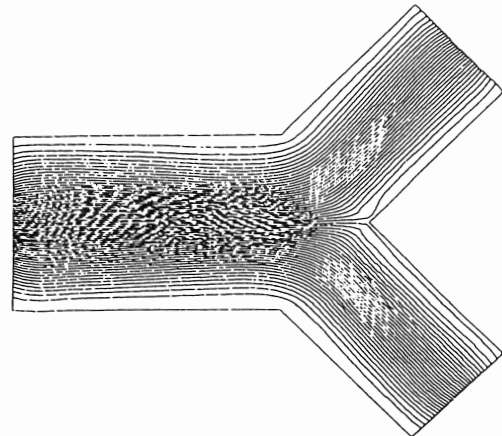


Fig.2 Result of analysis for flow pattern.

参 考 文 献

- 1) 日本機械学会編, “流れの数値シミュレーション”, コロナ社, (1988), p. 86.
- 2) 同上, p. 55.
- 3) F. C. Thames, J. F. Thompson, et al., Journal of Computational Physics 24, 273(1977).

2. 蛋白質とポリ塩化ビニルとの複合化技術の開発

安井三雄, 隅田 卓, 前川季義, 新井祥文

開発部

1 目 的

ゼラチンは風合い, 感触, 難燃特性など, またアミノ酸配列とその構造に基いた医学面からみた機能性なども着目されている. この興味深い蛋白の活用法としては現在, 機能性付与剂的な考え方が各界からの関心の的である. 特に, 安価で汎用性の高いポリ塩化ビニルなどは日用雑貨や, 家具あるいは, 装飾品などに多用され, 最近では盛んにその機能性を高めようとする研究が多い. これまでは蛋白質と複合化させてその実現を図ろうと試みられてきたが, 現在のところ既存の簡便な技術を利用して両者を化学的に結合させた実用品はない.

そこで, 本報ではゼラチンをアリアルアルコールでエステル化したペプチドマクロマー (PM)¹⁾を用いて, 合成高分子フィルム表面の修飾法について若干検討を行った.

2 実験方法

重合開始剤としては, ベンゾイルパーオキシド (BPO) を, 常法により精製したジメチルスルフォキシド (DMSO) に溶解して, 1~10mM/lの種々な溶液を作成した. 一方, PMは, エステル化率が0~80%のものを, また合成高分子フィルムはポリ塩化ビニルフィルムを用いた. そして, この合成高分子フィルム上への固定化方法としては, まず4×4cmに切り取ったこのフィルムをデシケータ内に置き, 3×3cmの面積にPMの微粉末を均一に散布する. 次に, ピペットで一定量のBPO溶液を滴下し, この粉末を湿らせた後, デシケータ内を窒素置換した. そして, このデシケータを恒温槽に入れ, 60~90°C, 一定時間重合させ, 固定化した. 固定化率は反応後のフィルム上の未反応のゼラチンを70°C, 30分間溶出させ, ミクロケルダール法による窒素分析からグラフト共重合の状態を調べた.

3 結果と考察

BPO/DMSOで湿らした塩化ビニル樹脂フィルム上のPMの粉末は60~90°C, 1~4時間の重合反応中溶解され, いずれの場合も淡黄色の透明なフィルムが形成した. このグ

ラフト率を調べた結果, コントロールゼラチンでは0%であったが, エステル化率の増大と共にグラフト率も増大した. 特に, エステル化率が80%以上ではグラフト率も80%以上で, 不溶化された状態になることがわかった.

PMは単独でも重合することを考え併せると, ポリ塩化ビニルフィルム表面への, このPMのグラフト共重合は, Fig. 1の模式図に示すような様子で起っているものと思われる. すなわち, エステル化が低いと, 固定化されたゼラチンは溶け易く, これに対してエステル化が高くなるにつれ, 熱水にも不溶性のゼラチンを固定できることが判明した.

ポリ塩化ビニルとPMとの界面での接着は共重合と投錨効果との両者によって行われているものと考えられ, この詳細については現在検討中である.

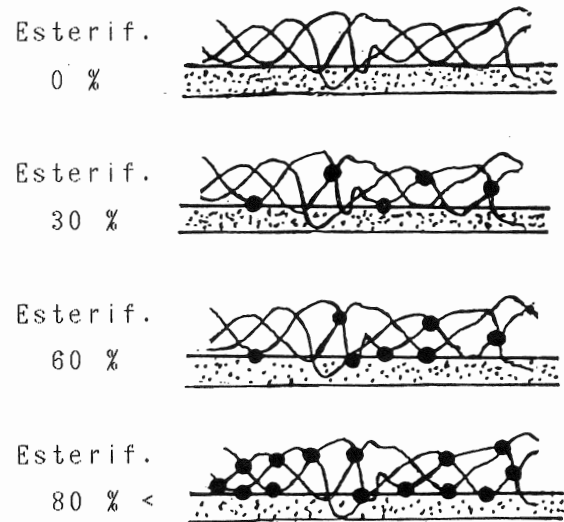


Fig. 1 Schematical adhesion of gelatin on the polymer film.

参 考 文 献

- 1) M. Yasui, S. Sumita, Y. Kimura, T. Kitao, I. Yamashita, Polymer Preprint, Jpn., 40, 632(1991).

2.3. 金型曲面のモデリング精度向上手法に関する研究

阪本英男, 島田哲夫*¹

開発部, *1 電子部

1 目的

三次元形状を対象とするCAD/CAM システムにおいてはシステムに入力される三次元形状測定データに対してモデリング精度の保証された曲面モデルを創成することが必要である。

入力形状に規則性のあるものであれば問題はないが、複雑に変化する形状のモデリングは容易でない¹⁾。

そこで、三次元形状測定データから自由曲面形状をモデリングするにあたり、複雑な形状であっても一定精度を保証しうる曲面の創成手法について検討した。

2 自由曲面の創成過程と誤差の発生要因

自由曲面をモデリングする方法として、Coon'sの曲面要素のつなぎ合わせにより表現する方法は一般的であるが、その端点位置を最適化する必要がある。

曲面の創成手順として、形状入力データより輪郭線を抽出し、これより曲面要素の分割位置を決める場合において、形状入力データから創成した輪郭線であるスプライン曲線に対して曲面創成後の曲面要素の輪郭線に対応するエルミート曲線が一致する必要がある。

分割位置を決めるにあたり、スプライン曲線の大域的な変化を評価するため、曲線上の曲率を計算し、その積分値を計算して一定のしきい値に達したところを端点とすることとした。

このようにして得られた端点の条件に基づいてエルミート補完曲線を創成し、スプライン曲線に対する誤差の最大値をもとめることで、曲率の積分値に対する誤差の特性として評価することとした。

ここで、曲率の積分値は曲線の始点に対する曲線の回転角に等しいことを確認した²⁾。

従って、曲線の回転角に対するエルミート曲線の誤差として評価することとした。

3 円弧曲線を用いた分割位置に対する誤差の検討

入力形状として円弧曲線を考え、これをスプライン曲線で表し、その中心角に基づき分割位置を決める。分割位置で得られる条件からエルミート補完曲線を創成する。エルミート補完曲線の真円からの誤差を、角度に対

する関数として求める。ここでの最大誤差を得るには誤差関数の極大値を求めなければならない。

極大値を与えるパラメーターは、角度のみに依存する関数で与えられる³⁾。角度に対する誤差の計算結果をTable 1に示す。

Table 1 Error calculation for arc angles.

θ (deg)	10.0	30.0	90.0
$\Delta R/R$	3.3×10.0^{-8}	2.4×10.0^{-5}	1.5×10.0^{-2}

ΔR : Maximum deviation of interpolated curve for arc angle from true arc.

これらを計算するにあたり、セグメント間の曲線の長さに対し、0.0 ~ 1.0のパラメータを対応付けた。

4 結果

自由曲面をモデリングするにあたり、曲面要素の端点を最適化するための手法について検討した。

曲面創成の基準となる曲線の変化を評価するためその曲率の積分値をもちいることとした。

曲率の積分値が曲線の回転角に等しいことから、回転角に対するエルミート補完の精度を確かめるため、円弧曲線をスプライン曲線で表し、エルミート補完曲線の真円からのずれを評価した。

今後の課題として、ここで円弧曲線に対して試みた解析手法を任意の自由曲線に適用し、さらに三次元の曲線へ拡張することが挙げられる。

参考文献

- 1)大阪府プレス金型事業共同組合, CAD/CAMシステム導入普及事業報告書, 昭和61年.
- 2)小林昭七, “曲線と曲面の微分幾何”, 裳華房, (1984), P. 1218.
- 3)R. E. Barhnhill, R. F. Riesenfeld, “Computer Aided Geometric Design”, Academic Press, (1974), p. 273.

24. アルミニウム合金鋳物の組織と機械的性質に関する研究

平井章夫, 柏井茂雄, 兼吉高宏, 林 行信, 元山宗之

無機材料部

1 緒 言

アルミニウム合金鋳物は、鉄鋼に比べて軽量であるため、自動車部品、機械部品などの需要が増大している。機械部品には強度と耐摩耗性を要求されるが、アルミニウム合金鋳物は鋼に比べて耐摩耗性が少し劣る。アルミニウム合金中にセラミックス粒子を分散させることにより、アルミニウム合金の欠点である耐摩耗性を向上させることが可能である。本研究では、アルミニウム合金鋳物を複合化して、耐摩耗性を向上させることを目的とし、アルミニウム合金鋳物 AC8A にアルミナ粒子を分散させた合金の摩耗特性について検討した。

2 実験方法

純Al(99.9%), Al-Si, Al-Cu, Al-Mg, Al-Mn, Al-Niの各母合金をAC8Aの範囲内になるように配合した。黒鉛のつぼ中にArガスを吹き付けながら電気炉で溶解し、アルミナ粒子を投入後溶湯を回転翼で攪拌しながら混合し、脱ガス後金型に鋳込み供試材とした。この供試材から試験片を作製し、機械的性質、耐摩耗性を検討した。摩耗試験は大越式試験機を使用し、無潤滑状態で行った。相手材にはS45C焼入れ焼きもどし材を用いた。また、鋳造組織、摩擦面をSEMおよびEDXを用いて検討した。

3 実験結果と考察

アルミニウム合金鋳物AC8Aにセラミックスであるアルミナを添加した場合の顕微鏡写真をFig. 1に示す。アルミナ粒子は鋳造合金中に全体的には分散しているが、ミクロ的には粒子が個々に凝集して

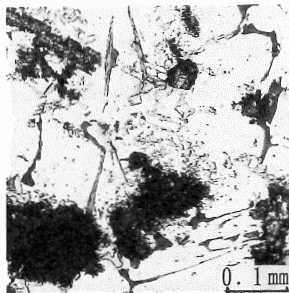


Fig. 1 Microstructure.

いた。アルミナ粒子の分散した複合材は、アルミナ粒子を入れない合金よりも硬くなるものの、引張強さ、および伸びは低下した。これはアルミナ粒子と合金との界面の結合強度が結合が低いためと考えられる。

耐摩耗性を比較するためにアルミニウム合金鋳物AC8A, AC4Bを用いた。摩擦速度を一定にして摩擦距離、摩擦荷重を変化しても殆ど変化はないが、高荷重、高速度になると摩耗距離が短い場合摩耗量が大きく、摩耗距離が長くなると摩耗量が少なくなることが判明した。このことは初期摩耗において相手材との馴染みが少なくて摩耗が大きくなったためと考えられる。

摩耗距離、荷重を一定にして速度を変化した場合の関係をFig. 2に示す。摩耗速度1 m/s以上の高速度領域では摩耗量が大きく増加するが、複合材では高速度領域になると摩耗は幾分増加するものの耐摩耗性が優れていることが判明した。

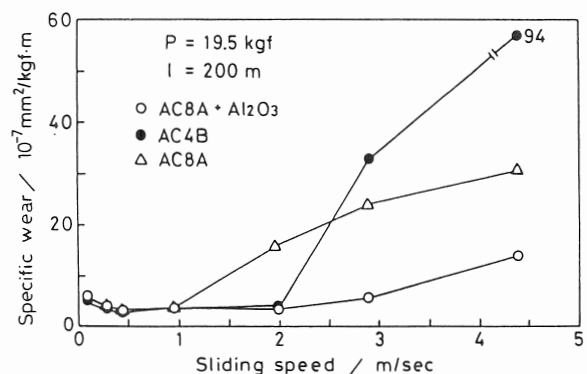


Fig. 2 Characteristic of wear.

4 結 言

アルミニウム合金鋳物AC8Aにセラミックスであるアルミナ粒子を添加した合金鋳物の耐摩耗性について検討した結果、以下の事が明らかになった。

- (1) アルミナ粒子は個々には分散していたが、ミクロ的には凝集していた。
- (2) 耐摩耗性は、アルミナ粒子の添加により改善できた。

2.5. 無機材料の構造評価に関する研究

石原嗣生, 兼吉高宏, 吉岡秀樹, 柏井茂雄, 河合 進, 石間健市, 赤松 信, 元山宗之

無機材料部

1 緒 言

最近, X線の吸収現象を利用したXAFS(X-ray Absorption Fine Structure)が非晶質材料の有力な構造解析手段として注目されている. 本研究では, 超急冷法で得たBaO-Fe₂O₃-B₂O₃系ガラスの熱処理による構造変化を, XRD測定およびFeのK吸収端のXAFSを測定し, Feイオンの局所構造を調べることで, ガラス結晶化法によるBaFe₁₂O₁₉超微粒子の析出過程を検討した.

2 実 験

BaCO₃, Fe₂O₃, B₂O₃を種々の組成に混合し, イメージ炉で熔融後双ローラーで超急冷することにより試料を得た. XRDおよび電子線回折の結果ガラスであった35.7BaO・34.3Fe₂O₃・30.0B₂O₃組成の試料を, 空气中, 500°Cから700°Cまでの種々の温度で1時間熱処理して結晶化を試みた. 得られた試料について, XRDおよびXAFS測定を行った.

3 結果と考察

XRDによるとBaO-Fe₂O₃-B₂O₃系ガラスは, 500°Cからガラスのハローパターン以外にブロードな回折線が現れ, 550°Cでは, 500°Cのパターンに加えてBaB₂O₄が析出し, さらに600°Cでは, BaFe₁₂O₁₉が析出していることがわかった (Fig. 1).

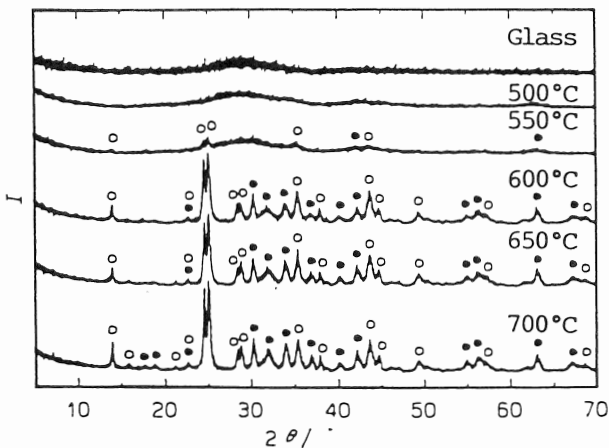


Fig. 1. The variation of XRD patterns with heat treatment temperature for 35.7BaO, 34.3Fe₂O₃, 30.0B₂O₃ glass. ○: β-BaB₂O₄; ●: BaFe₁₂O₁₉.

FeのK吸収端のXANES領域を比較すると500°Cからガラスのパターンとは異なり, 550°C以上ではBaFe₁₂O₁₉のパターンに類似したものになり, 吸収端のエネルギー値もほぼ同じ値となった. FeのK吸収端のEXAFS領域をフーリエ変換して得られた動径分布をFig. 2に示す.

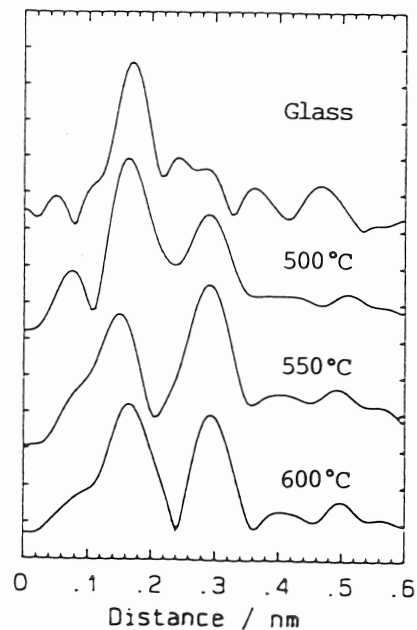


Fig. 2. Fourier transforms of the EXAFS oscillations.

ガラスでは, 約0.16nmに最近接のFe-O結合によるピークのみが見られるが, 500°C以上では, 約0.16nmに最近接のFe-O結合によるピークに加えて, 約0.30nmにFe-Fe結合によるピークが現れた. 以上の結果より, XRDでは確認されなかったが, 500°Cでは, すでにガラス相中に取り込まれているFeイオンとともに一部クラスター状のBaFe₁₂O₁₉を形成しているFeイオンが存在している. そして, 550°C以上では, すべてのFeイオンが, BaFe₁₂O₁₉を形成し, 超微粒子として析出すると考えられる.

4 結 論

超急冷法で作製したBaO-Fe₂O₃-B₂O₃系ガラスの熱処理による構造変化を, XRDおよびXAFS測定により検討した結果, BaFe₁₂O₁₉超微粒子の析出過程が明らかになった.

26. 機能性金属材料の製造と特性評価に関する研究

兼吉高宏, 柏井茂雄, 富田友樹^{*1}, 高橋輝男, 高谷泰之, 林 行信, 元山宗之

無機材料部, *1 企画情報部

1 目的

従来の材料に比べ優れた高温特性を有する金属間化合物, 複合材料などが注目され研究開発が進んでいる. 本研究では, 炭化物分散合金などより優れた高機能金属材料の開発を目的とし, 機械的合金化(以下MAという)法により作製したNbC粒子分散Al₃Nb金属間化合物の組織, 高温特性について検討を行った.

2 実験

Al, Nb, C(グラファイト)の各素粉末を, Al₃Nb-xvol%NbC(x=0-30)の組成に配合し, メチルアルコールを添加後, Spex8000型粉碎/混合ミルによりAr雰囲気中でMA処理を行った. また, MA粉末の一部はステンレスカプセルに封入後, 1473K, 3.6ksの熱間等方圧加圧(以下HIPという)処理によりバルク材を作製した. MA粉末およびHIP処理材の組織および高温硬さについて検討を行った.

3 結果と考察

MA粉末のX線回折測定の結果, Al, Nb, Cの回折ピークはMA処理時間の増加とともに減少し, 72.0ksMA処理ではAl₃NbおよびNbCの回折ピークのみが認められた. また, グラファイト粉末を用いない場合でも非常にブロードではあるが, NbCの回折ピークが認められた. このNbCは, Nb粉末の一部と添加したメチルアルコール中のCが反応して生成したものであることが判明した. なお, いずれのX線回折図形においてもNb₃Al, Nb₂AlのようなAl₃Nb以外の化合物相は認められなかった.

また, 粉末の組織については, 28.8ksMA処理を行った粉末は数十μmの粒子であり, 典型的なラメラ組織となっているが, 72.0ksのMA処理粉末では数μmの微細粒子になっており, 均質な組織が得られていることが判明した. また, TEM像および電子線回折パターンからナノメートルサイズのAl₃NbおよびNbCが生成していることが判明した.

MA粉末のHIP処理材は, 最大相対密度99.5%以上の非常に緻密なバルク材であり, サブミクロンサイズの微細なNbC粒子が均一に分散していた. HIP処理材の硬さは

NbC含有量の増加とともに高くなり, 最大でHV硬さ1100と溶解法で作製したAl₃Nb単相材に比べて約1.5倍にまで上昇した. Fig. 1にHIP処理材の高温硬さを調べた結果を示す. NbC含有量の増加にともない硬さは高く, 1073KまでNbC分散効果が保たれていることがわかる.

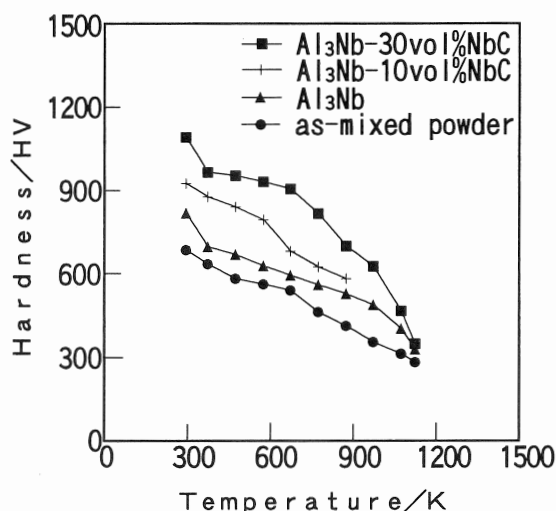


Fig. 1 Micro-vickers hardness of the HIP'ped compacts as a function of temperature.

4 結論

1. Al, Nb, グラファイトの各素粉末を72.0ks以上MA処理することにより, Al₃NbおよびNbCが生成した. また, グラファイトを用いない場合でもNbと助剤のメチルアルコール中のCが反応し, NbCが形成されることが判明した.
2. MA粉末の組織観察により, MA粉末中にナノメートルサイズの微細なAl₃Nb相およびNbC粒子の生成が認められた.
3. MA粉末のHIP材は, Al₃Nbマトリックスに微細なNbC粒子が均一に分散していた.
4. NbCの分散効果により硬さは高くなり, 1073Kまでその効果が保たれていた.

27. 機能性セラミックスの材料設計に関する基礎研究

吉岡秀樹, 河合 進, 石間健市, 石原嗣生, 元山宗之, 網田佳代子*¹, 松井 博*¹

無機材料部, *1 企画情報部

1 目 的

セラミックスの材料設計では, 同型の結晶構造を持つ化合物の固溶体を作製し, 格子定数や機能性を制御することが行われている. 一方, 作製方法としてゾル・ゲル法やCVD法を用いると準安定相が生成し, 固溶体の生成域が拡大することが知られている. これを利用すればより広い範囲での材料設計が期待できる. 本研究では, イオン伝導性を有し, 酸素センサー材料として使われている ZrO_2 -CaO固溶体を取り上げ, ゾル・ゲル法による準安定相の生成, 固溶域の拡大および格子定数の制御について検討した.

2 実験方法

ゾル・ゲル法による試料作製では, まずエタノールで希釈したチタニウムアルコキシドに加水分解速度を制御する目的でトリエタノールアミンを加えた. これに所定量の硝酸カルシウムを溶解させた後, エタノールで希釈した水で加水分解を行った. 加水分解の進行とともに溶液の粘度は増加し, 透明な無定形ゲルに変化した. ゲルを種々の温度で熱処理し, 酸化物粉末を得た.

得られた粉末の結晶相はX線回折法(XRD)により調べた. また, 3~4本の回折線をステップスキャン法により測定し, ピーク位置から格子定数を計算した.

比較のために固相反応法による粉末試料作製も行った. 酸化ジルコニウムと炭酸カルシウムを出発物質とし, 粉碎・混合と1573Kでの焼成を3回繰り返した.

3 結果と考察

固相反応法による組成と結晶相の関係は過去の報告と一致し, 立方相はCaO量 $x=0.15\sim 0.20$ で単一相として得られ, それ以下では単斜相が同時に生成した.

ゾル・ゲル試料の組成と熱処理温度および結晶相の関係をFig. 1に示した. $0.04 < x < 0.15$ のゲルを773K以下で熱処理すると準安定な立方相が生成することがわかる. 特に, $x=0.04$ ではアモルファスから立方相, 正方相, 単斜相への明確な転移系列が見られる. アモルファス状態のゲル中でのイオンの配列は対称性の高い立方相に近い.

さらに低温での熱処理ではイオンの拡散距離が十分ではないため, ゲルはまず立方相に結晶化すると考えられる.

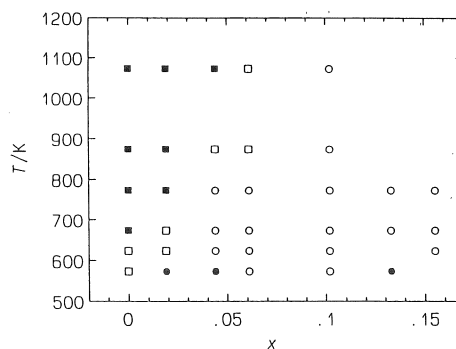
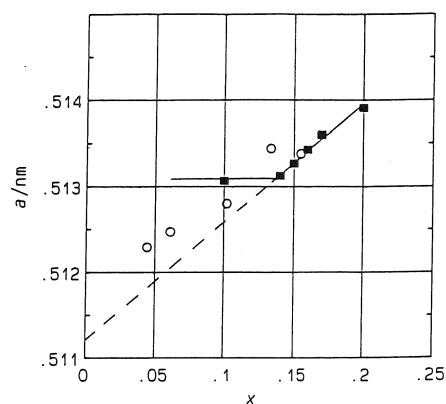


Fig.1 Variation of phases with composition and heat treatment in the gel derived specimens.

●:amorphous, ○:cubic, □:tetragonal, ■:tetragonal+monoclinic

Fig. 2には固相反応法およびゾル・ゲル法で生成した立方相の格子定数を組成に対してプロットした. 実線は固相反応法で作製した安定相の格子定数, 点線は安定相の格子定数を $x=0$ まで外挿した直線である. ゾル・ゲル法で作製した準安定立方相の格子定数は, $0.04 < x < 0.15$ で組成とともに変化し, その傾きは外挿直線と一致している. このことから準安定な固溶体にもVegard則が成立し, 格子定数が組成とともに直線的に変化することが示された. イオン伝

導をはじめとする無機材料の機能性は格子定数によってかなり制御できるため, 準安定相を含む無機材料の機能を設計する可能性が見いだされた.



28. 粘土瓦用原料の品質改良

河合 進, 石間健市, 吉岡秀樹, 石原嗣生, 赤松 信, 元山宗之, 網田佳代子*¹, 松井 博*¹

無機材料部, *1 企画情報部

1 目 的

近年, 粘土瓦用配合粘土の品質低下が顕著になっている。なかでも, 原料粘土中の可溶性塩類が従来の良質粘土に比べて増加し, 瓦の吸水, 乾燥の繰り返しによって塩類が溶け出し, 瓦表面に析出して白華現象を発生させることが問題となっている。本研究は原料粘土中の可溶性塩類の種類及び存在量を明らかにするとともに, その除去や不溶化のための原料処理方法について検討した。

2 実験方法

試料は現在瓦用粘土として使用されている青粘土, 赤粘土及び砂質粘土を採掘現場より粘土層毎に採取した。さらに, 配合粘土, 瓦素地, 水分調整用の水も採取して試料とした。

可溶性塩類の測定は, 乾燥粘土粉末10gに対し50mlの蒸留水を加えて15分間煮沸し, 冷却後, 口過した。口液10mlを蒸発乾固し, 重量を測定して可溶性塩類の量とした。また, 口液0.2mlをマイラー膜上で乾燥し, 蛍光X線分析により可溶性成分の定量を行った。

3 結果と考察

試料中に含まれる可溶性塩類の測定結果をFig. 1に示す。



Fig. 1 Contents of soluble salts in raw materials.

赤粘土および砂質粘土は可溶性塩類の量が800ppm以下である。青粘土については, 700ppm以下のものと1000ppm以上のものに大別され, 1000ppm以上のものは採掘粘土層中の下層の青粘土である。また, 水分調整に使用されている水についても100~400ppm程度含まれており, 使用に際しては十分注意が必要である。これらの粘土及び水を使用した配合粘土および瓦の可溶性塩類は700ppm以下のものがほとんどであったが, 配合粘土には1000ppmを越えるものもあり, 白華現象を発生させる可能性があると考えられる。可溶性成分としてはナトリウム, カルシウム, イオウ化合物が主なもので, 白華生成物は $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, Na_2SO_4 であった。

このような可溶性塩類による白華現象の防止法としては, ウェザリングにより可溶性塩類を洗い流すか, 硫酸塩が存在する場合, バリウム塩の添加により不溶化する方法が効果的であると考えられる。Fig. 2はウェザリングによる可溶性成分の変化を示したものであるが, 各成分ともウェザリングにより1/2以下に減少することが明らかとなった。

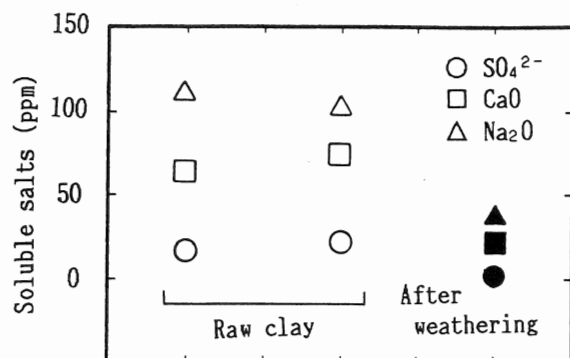


Fig. 2 Change of soluble salts after weathering.

4 結 論

粘土瓦用原材料中に含まれる可溶性塩類の種類及び含有量を明らかにし, 白華の原因となる可溶性塩類がウェザリングにより除去できることが明らかになった。

29. 間伐小径材を利用した表面圧密板の開発に関する研究

森 光正, 角田和成, 山口幸一

有機材料部

1 目 的

比重の低いスギ, ヒノキ材を圧密し, その変形を永久固定化することによって, 表面硬度に優れ, 傷のつきにくい内装材を開発し, 県下のスギ, ヒノキ間伐小径材を有効利用することを目的とした. なお, 本研究では, 作業環境を考えて, 永久固定化剤として, アンモニアガスの代わりにアンモニウム塩を用いることを検討した.

2 実験方法

2.1 炭酸水素アンモニウム水溶液注入処理

120 (半径方向) × 120 (繊維方向) × 10 (接線方向, 厚さ) mmの気乾状態のスギ板材に炭酸水素アンモニウム水溶液を減圧注入した後, 板材の両木口面にポリウレタン樹脂を塗布した. 室内に一日放置して乾燥させた後, 180°Cのホットプレスで20分間圧縮し, 厚さ4.2~4.5mmの圧密材を作製した. これを100°Cの水中に浸漬して厚さ方向の変形の回復率を測定した.

2.2 酢酸アンモニウム合成処理

120 (半径方向) × 120 (繊維方向) × 10 (接線方向, 厚さ) mmの気乾状態のスギ, ヒノキ板材に硫酸アンモニウム水溶液と酢酸カルシウム水溶液を減圧注入し, 木材中に酢酸アンモニウムを生成させた. 60°Cのオープン中に1時間入れて材を乾燥し, 続いて, 両木口面をポリウレタン樹脂でシールした後, 160°Cまたは180°Cのホットプレスで15分間圧縮し, 厚さ4.5~5.0mmの圧密材を作製した. これを100°Cの水中に浸漬して厚さ方向の変形の回復率を測定した.

3 結果と考察

3.1 炭酸水素アンモニウム水溶液注入処理

Table 1に示すように, 厚さ方向の変形の回復率は, 木口面にシール処理を施した方が, また, 乾燥処理を施した方が小さく, 両処理を施した場合, 回復率は16%となり, 変形の大部分が永久固定されることが明らかになった. これは, 木口面にシール処理を施すことにより, 加熱により発生したアンモニアガスが木材から噴出するのを抑制され, また, 乾燥処理を施すことにより, 単位

時間内に発生するアンモニアガス量が増加したためと考えられる. なお, この処理法を用いて, スギ材の表面に, 彫刻模様状のエンボス加工を施すことができた.

Table 1 Effects of NH_4HCO_3 on thickness recovery of compressed wood(Sugi).

Seal treatment in cross section	Air-dry treatment	Quantity of NH_4HCO_3 in wood(%)	Coefficient of recovery (%)
untreated	untreated	15	86
treated	untreated	14	76
(polyurethane)	treated	11	16

3.2 酢酸アンモニウム合成処理

厚さ方向の変形の回復率は, Table 2に示すように, プレス温度が高い方が小さく, 温度180°Cでは, 回復率は, スギ材については温度17%, ヒノキ材については25%となった.

Table 2 Effects of $\text{CH}_3\text{COONH}_4$ on thickness recovery of compressed woods(Sugi and Hinoki).

Species	Quantity of $\text{CH}_3\text{COONH}_4$ in wood(%)	Temperature at pressing (°C)	Coefficient of recovery (%)
Sugi	23	180	17
	15	160	63
Hinoki	34	180	25
	32	160	58

4 結 論

アンモニウム塩を用いることにより, スギ, ヒノキ圧密材の変形の大部分を永久固定化することができ, 永久固定化の程度は, 木口面にシール処理を施した方が, 乾燥処理を施した方が, また, プレス温度が高いほうが, 大きかった.

3.0. 液晶挙動を利用したウレアグリースの構造制御に関する研究

長谷川 勝, 山口幸一

有機材料部

1 目 的

転がり軸受け用のグリースに要求される性能の一つに低騒音性がある。最近の音響機器やOA機器の軸受け部分は高速化される傾向にあり、騒音のレベルはより高くなる。このため、そこに使用されるグリースには騒音特性の良好な物が特に要求される。

グリースの騒音特性はゴミの混入、増稠剤粒子の大小や形態、結晶状の添加剤の有無などにより左右されることはよく知られている。一般的には、ウレアグリースは増稠剤粒子が粗くて、硬いために回転初期の騒音値が高いが、使用寿命は長い。このため、増稠剤粒子を細かくした、騒音特性の良好なウレアグリースの開発が期待されている。

一連のウレア化合物の熱的挙動に関する研究から、一部の化合物に液晶挙動を示すものが見いだされた。この液晶挙動を利用して騒音特性の良好な、すなわち、粒子が細かくて均一な、ウレアグリースの製造法を検討した。

2 実験方法

2.1 試料

液晶挙動の認められた4,4'-ビス(3-オクタデシルオレイト)ジフェニルエタン(OU DM)を用いた。潤滑油としては鉱油系(PMO)のものを使用した。

2.2 DSCの測定

約10wt.%のOU DM粉末のPMO分散液をアルミニウム製のサンプルパン中で調製し、これを窒素雰囲気下、5°C/minの昇温速度で測定した。

2.3 SEM観察用試料の作製

熱処理後の試料をSEM観察用のアルミニウムホルダー上に薄く塗布し、これをトルエンとヘキサンの混合溶液(1:1)に浸漬して脱油した。

3 結果と考察

3.1 PMO中におけるOU DMの相転移の挙動

OU DMの加熱による相転移の挙動としては、融解までに固相転移 I (96°C)と II (149°C)があり、さらに、高温側に

結晶-液晶の転移(196°C)が認められた。PMO中では、固相転移 I と II は同じであったが、結晶-液晶の転移と融解の転移は一本の吸熱ピークになり、これらが同時に起こっていると推定された。

3.2 SEMによる形態観察

これまでの研究でウレア化合物は融解と同時に分解を起こす可能性があったので、融解の温度よりも低温側で20分間の熱処理を行い、OU DMの形態変化をSEMにより観察した。

固相転移 II の温度での熱処理では、OU DMの形態は筒状、螺旋状会合体と形態変化を起していない板状粒子の混在する系であった。180°Cの温度では、全体的に均一な繊維状の形態が観察された。筒状会合体の直径は平均すると約0.2 μmであったが、これに比べて、繊維状会合体の太さは0.1 μm 以下であり、細かった。そのSEM像を筒状会合体と比較してFig. 1に示す。

液晶挙動を示さないウレア化合物では筒状会合体と板状粒子のとの混在する状態であったが、OU DMではほとんど100%近くが繊維状会合体であり、全体的に増稠剤粒子は粗さがなく、均一であった。このグリース増稠剤の形態は、通常低騒音性グリースとして用いられているリチウムグリースのそれに類似していることから、低騒音性グリースにOU DMを増稠剤として用いられると考えられる。

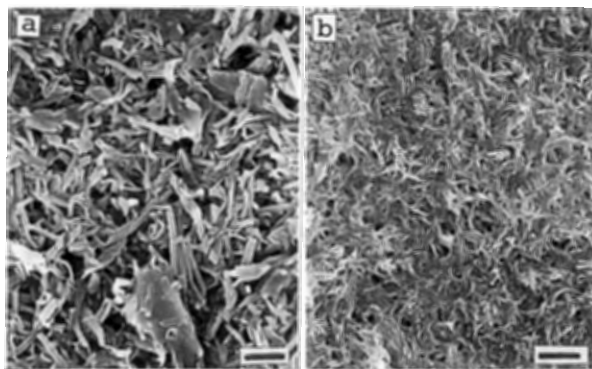


Fig. 1 Morphologies of OU DM

a) Platelets and Tubules

b) Fibrous aggregates

scale bar : 2 μm

31. グラフトによる高分子材料の機能化

山口幸一, 森 勝, 石原マリ, 長谷朝博, 奥村城次郎*¹

有機材料部, *1 企画情報部

1 目 的

各種の応用分野にゴム・プラスチック材料を適用するためにはゴム・プラスチックの表面層にその目的に合うような機能を付与したり, そのような性質を持った薄膜を形成することが必要である. 多孔質ポリカーボネートフィルムは正確な孔径の円筒状直孔を有しており, 各種モノマーをグラフトすることにより溶質分子およびイオンの分離あるいは透過の制御が期待できる.

本研究では, バルクの性質を損なうことなく表面層の性質を変えることのできるプラズマ前処理グラフト重合により, 多孔質ポリカーボネートフィルムにAAmをグラフトさせることを試みた.

2 実 験

2.1 試料

アクリルアミド(AAm)は市販電気泳動用試薬をそのまま用いた. 多孔質フィルムとしてポリカーボネートフィルム(ニュクリポアー・メンブレンフィルター, 孔径0.05 μm)を用いた.

2.2 プラズマ前処理グラフト重合

プラズマ前処理は13.56MHz高周波発生装置(サムコインターナショナル研究所製, BP-1特型)を用いて行った. 試験管にフィルムを入れ高周波発生装置を用いて所定出力で短時間, 窒素プラズマ処理を行った. 処理後, あらかじめ脱気したAAmモノマー水溶液を減圧下でフィルムの入った試験管に注ぎ込み所定温度で後重合を行った. 得られたグラフトフィルムは1晩蒸留水に浸せきして洗浄した.

2.3 測定

グラフトしたフィルムの表面分析はフーリエ変換型赤外分光光度計(FT-IR, ニコレー社製, 20DXB)を用いて測定した.

3 結果と考察

フィルムにプラズマを短時間照射した後, モノマー水溶液を流し込み, 後重合させるとフィルム上に生成した

活性種から直鎖状高分子がグラフトすることが知られている. この方法によってポリエチレン, ポリプロピレン, ポリ(エチレンテレフタレート)などの疎水性フィルム表面に各種モノマーをグラフトして親水化が行われている. この方法ではモノマーやフィルムの種類によってグラフトのしやすさに大きな違いが見られる.

Fig. 1に100Wの出力で30秒間窒素プラズマを照射した後, 10wt%AAm水溶液を流し込み60°Cで2時間グラフトしたフィルム(a)および未処理フィルム(b)の全反射赤外スペクトルを示す. (a)では3350, 1660および1453 cm^{-1} にAAmによる吸収が新たに現われている. このことより, ポリカーボネートフィルム上へプラズマ前処理によりAAmがグラフトされたと考えられる.

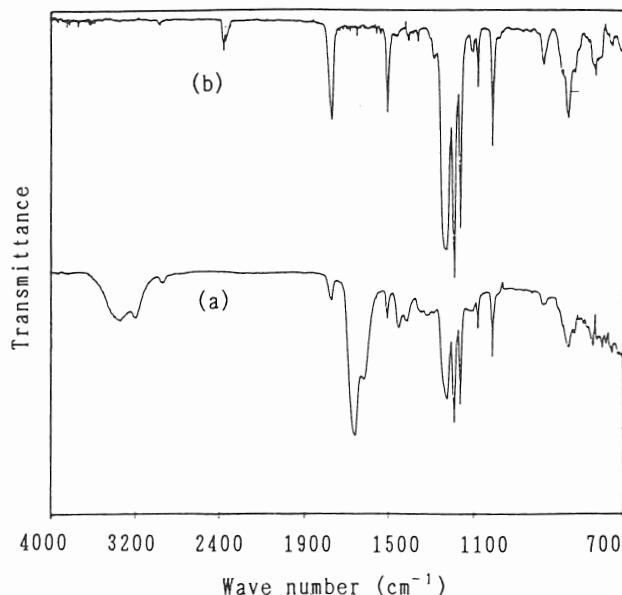


Fig. 1 FT-IR-ATR spectra of porous films
(a) AAm grafted polycarbonate film
(b) polycarbonate film

4 結 論

多孔質ポリカーボネートフィルムに窒素プラズマ前処理を行った後, AAm水溶液を導入し, 加温することにより, フィルム表面にAAmがグラフトされることがわかった.

3.2. 孔あき材の乾燥方法の開発

山田範彦, 森 光正*¹, 山口幸一*¹

兵庫県立林業試験場, *1 有機材料部

1 目的

スギ心持ち材の乾燥速度を速めると同時に乾燥割れの発生を低減させるため, スギ円柱材の木口面中央部に長さ方向に貫通する孔を設けた. この孔あき材を簡便で, かつ, より急速に乾燥させる方法を開発するため, 乾燥初期から高温で低湿度の一定条件で乾燥を行う方法について検討した.

2 実験方法

長さ3000~4000mm, 直径120~200mmの伐採直後のスギ素材丸太から, 直径100mm, 貫通孔径40mmの孔あき円柱材を作製した. 続いて, その両端を100mm程度切り落とした後, 長さ400mmに横切りして試験体とした. 横切りする際, 試験体の両端に隣接する部分から厚さ約50mmの円盤を切断した. この円盤をナタにより約45°の扇形に分割した後, 外周側面から約10mmきざみで3つに分割し, この各試験体部分の全乾重量を測定することにより, 半径方向の初期含水率分布および容積密度を算出した. この容積密度と乾燥前の試験体重量から, その試験体の乾燥中の含水率を算出できるようにして, 温度80°C, 相対湿度40%の一定条件で, 含水率が約15%になるまで乾燥させた. 乾燥終了後, 乾燥割れの発生程度を測定し, 続いて, 試験体を長さ方向に末口から順に中央部分まで, 厚さ約50mmの円盤に切断した. この円盤から, 乾燥終了時の長さ方向および半径方向の含水率分布を求めた. また, 割れが発生しなかった試験体については, 中央部分の半径方向収縮率を測定した後, この部分から, 厚さ約20mmの円盤を切り出し, この円盤の外周から孔表面に向けてチップソーで切れ目を入れ, 切れ目の開き具合から外周側面の接線方向の残留ひずみを算出した.

3 結果と考察

Fig. 1に示すように, 試験体の半径方向の初期含水率分布には2つのパターンが見られた. 外周側面部分の含水率が107~134%と高かった試験体については, 約25時間で含水率がほぼ15%に達し, この時, 両木口面に渡る

外周側面の割れは発生しなかった. これに対し, 外周側面から孔表面まで60~80%とほぼ一定の含水率分布を示した試験体については, 乾燥時間は約22時間と, 外周側面部分の含水率が高かった試験体に比べて, 短かったが, 外周側面に両木口間に渡る割れが発生した.

外周側面に両木口間に渡る割れが発生しなかった試験体については, 乾燥終了時, 半径方向の収縮率の増大とともに, 外周側面に圧縮の残留ひずみが発生していた.

この原因として, 外周側面部分の初期含水率が高い場合, それが高い場合に比べて, 乾燥が進んでも, その部分の含水率が, 肉厚中央部分および孔表面部分より低くなりやすく, その結果, 外周側面部分に大きな乾燥応力が発生しなくなることが考えられる.

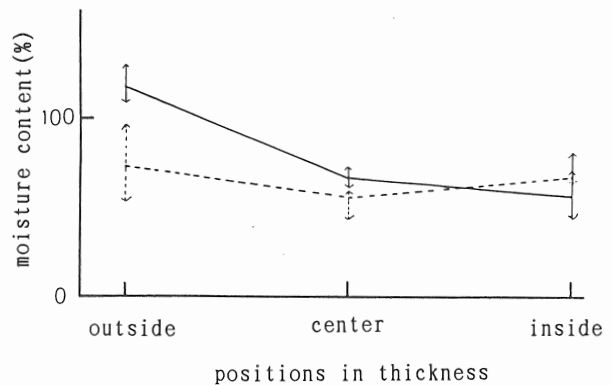


Fig. 1 Two patterns of moisture content distribution in hollow wood pieces before drying. —: no drying check,: checked during drying.

4 結論

乾燥初期に外周側面部分の含水率が高い孔あき材は, 高温低湿度の一定条件で急速に乾燥させても, 外周側面に割れが発生しにくいことが明らかになった. したがって, 孔あき材を乾燥する前に, その外周側面に水を塗布するなど, 外周側面部分の含水率を高める処理を施すことが有効と考えられる.

3.3. X線分析による高分子材料表面の評価

池田 潔, 尾野凱生^{*1}, 角田和成

有機材料部, *1 電子部

1 緒 言

ポリエチレンテレフタレート(PET)を, 酸素あるいは窒素プラズマで処理すると表面を容易に親水化することができる。しかし, これら処理表面の水に対する接触角の経時変化を測定すると, プラズマ処理で顕著に低下した接触角は時間とともに増大し, その処理効果が減少していく。この処理効果減少の原因を明かにする目的で, XPSの角度分解法による深さ方向の測定を行い, プラズマ処理後の経時変化について検討した。

2 実 験

PETは厚さ100 μ mの市販品(ダイヤホイル, 三菱樹脂(株))を使用し, エタノールで洗浄後, 実験に使用した。プラズマ処理はサムコインターナショナル製の内部電極型 Model BP-1を用い, 系内を約0.3Torrに排気の後, 13.56 MHzの高周波を印加した。電極間距離は20mmとし, ガス流量は毎分50cm³とした。接触角の測定には, 協和界面科学工業(株)製CA-Dを用い, 水滴滴下後10~20秒で測定した。XPSはアルバック・ファイ(株)製5500MTを用い, 試料を傾斜させて角度分解法による深さ方向の分析を行った。

3 結果と考察

放電出力50Wの酸素プラズマで3分間処理すると, 処理直後の接触角は8.8度であった。また, 同様の条件で窒素プラズマ処理すると, 接触角は12.5度であった。一方, 窒素プラズマ処理した試料は, 処理後3時間で40度程度まで回復し, 酸素プラズマ処理試料では, 回復は遅いものの100時間で30度程度にまで回復した。酸素プラズマ処理した試料のうち, 経時時間の異なる試料, すなわち接触角の異なる試料について XPSによる深さ方向の分析を行った。処理後1時間(接触角11.3度)の試料では, 酸素が大幅に増加しており, 深さ方向にも大きな増加を示した。この試料について, 取り出し角20度で測定したC 1sの波形分離をFig. 1に示す。ピーク1は-C₆H₄-

によるもの, 2は-OCH₂-によるもの, 3は-COOCH₂によるものである。4, 5は処理により新たに生じたフェノール性の-C-OHと-COOHである。未処理の試料と比較すると, 酸素プラズマ処理により, 2, 3のピークが大きく増大し, 新たに4, 5のピークが出現したことがわかる。処理後60日の試料(接触角42.2)では, 2, 3, 4, 5のピークは減少し, 特に2, 3の減少割合が大きく, また, 表面から浅い領域での酸素濃度の減少が大きい傾向を示した。これは, 表面の親水化には水酸基などの生成が原因し, 時間とともにこれらの官能基のうち不安定なものが減少することを示している。窒素プラズマ処理した試料では, PET表面に窒素および酸素が増加していることが認められた。経時変化を経て接触角の回復した試料では, より表面に近い領域で窒素および酸素が減少していることが明かになった。

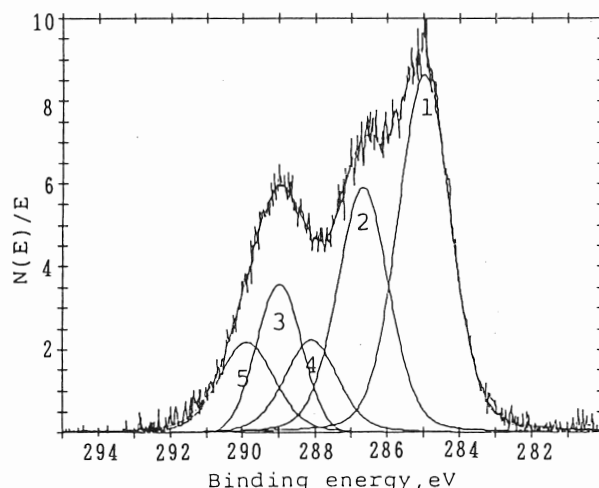


Fig.1 C1s spectrum of PET surface after plasma treatment.

4 結 論

プラズマ処理後の経時変化は, 生成された極性基をもつ官能基のうち, ヒドロペルオキシ基のような不安定なものが時間とともに減少することが主な原因と考えられた。

3.4. 廃棄物の現状および再生技術の調査

山口幸一, 山崎 潔, 長谷川 勝, 植村 勇*¹

有機材料部, *1 企画情報部

1 緒 言

昨年より「再生資源の利用の促進に関する法律」(リサイクル法)が発動し, 事業者への責務と同時に科学技術の振興の重要性が指摘されているが, これに対応してリサイクル技術の研究開発の具体的な方策について, とくに緊急な対策を要する高分子廃棄物を調査研究した.

高分子系材料は, 産業用はもとより一般家庭用品に至る非常に幅広い用途に用いられ, 廃棄の際には広く分散しかつ混合する. これらの内, 社会的に最重視されている発泡スチロールについて, 発泡体の減容化ならびに再生利用技術の現状と問題点を調査した.

2 結果と考察

廃棄物処理では回収効率が問題となり, 重量に比して容積の極端に大きい発泡スチロールはその減容化が最大のポイントとなる. Table 1 に既存のいくつかの方法を示した(プラスピア, 1988. No.61). これらの方法は, それぞれ不備, 不経済な点が多々あり, リサイクルの意

図に合わせた新たな技術の開発を必要としている.

再生利用に関する現状は, Table 2 に示した. 単独, あるいはバージン材への配合などは, 僅かなコストダウンが期待されるのみで, 強度低下から製品への展開も採算が取れるものではない. ポリマーアロイ化技術については, 先端技術を駆使し各素材の有する特徴をうまく融合させ, 高性能, 高機能を発揮させようとするもので, とくにヨーロッパで使用制限が加えられているポリ塩化ビニルに替わる新材料としての活用が期待される.

3 結 論

高分子廃棄物の再利用については, 回収効率化のための減容化と, 付加価値を高めた新材料への転換が重要で, 前者ではポリマーの熱劣化を防ぐ技術を, また後者では, 安定した需要の見込めるポリ塩化ビニル代替材料への再利用化技術の開発が, 工業ベースで採算の取れる有望な方法であると考えられた.

Table 1. Methods to reduce the volume of polymer waste

method	treatment	melt-solidify temp.(°C)	solid shape	reduction ratio
compress pack.	hydraulic press, steel-banded unit	room temp.	bale	1/4~1/5
hot-bind	compress, induced heat	160 >	block	1/11~1/14
frictional heated	compress in screw, frictional heat	100 ~ 130	φ 3~5 cm	1/15~1/20
rotary kiln	heat in rotary kiln, melt, grained	200 ~ 250	grain (ca.5 cm)	~ 1/11
deflated, compress.	direct injection of wet hot stream	250 ~ 380	ex. φ 22×50 cm	
melt compress	hot stream	180 ~ 200	block 40×50×7 cm	1/20~1/30

Table 2. Recycling of polystylen wastes

method	substance	properties	peculiarity	products
alone	jet molding	deterioration	low-price	flower pot, stationery, expanded moldings
blending to polystylen	addition to original PS	deterioration	low-price	same above
blending to other material	filler, extender	deterioration	low-price	building materials, asphalt
polymer alloy	alloy of elastomer	hi-performance hi-functional	additional value	industrial products, machinal parts, substitute material for PVC

35. ゴムと無電解めっき面との接着に関する研究

- Ni-Cu合金めっきについて -

角田和成, 奥村城次郎^{*1}, 山口幸一, 池田能幸^{*2}

有機材料部, *1 企画情報部, *2 甲南大学理学部

1 目的

ゴムと金属の接着として, 無電解めっきによる表面処理を施し, ゴムとの接着に適しためっき素材の検討を進めてきた. 無電解Pd-P合金めっき皮膜が硫黄加硫系で天然ゴム(NR), スチレン-ブタジエンゴム(SBR)と強固に加硫接着することを明らかにした^{1, 2)}.

ここでは, 無電解Pd-P合金めっきが高価であることから, 比較的安価な無電解合金めっき素材の開発を検討し, 無電解Ni-Cu-P合金めっきが有効であることを見いだしたので詳細に検討した.

2 実験方法

2.1 試料

めっき素地に低炭素鋼板にNiめっき(5 μ m)を施した材料を用い, この表面にTable 1に示すNiとCuの浴組成で無電解Ni-Cu-P合金めっきを施し(5 μ m), 試料とした. ゴムは既報¹⁾と同様の方法により使用した.

2.2 測定

はく離試験はめっき試料とゴムシートを重ね合わせ, 加硫接着後, 180度はく離強度を測定した. 耐水試験は接着試料を熱水(95 $^{\circ}$ C)に3日間浸せきし, はく離強度を測定した. めっき表面の分析は走査電子顕微鏡(日立製作所製S-800)を用いて行った.

Table 1 Electroless plating bath composition and plating condition

NiSO ₄ ·6H ₂ O	0.1	mol/l
CuSO ₄ ·5H ₂ O	0~0.03	mol/l
Na-Citrate	0.2	mol/l
H ₃ BO ₃	0.1	mol/l
NaH ₂ PO ₂ ·H ₂ O	0.2	mol/l
pH	10	
Temp.	70	($^{\circ}$ C)

3 結果と考察

NiとCuのめっき法では, Niに富む合金を得ることが一般に難しいとされているが, Table 1の浴組成でNi/Cuが100/0~40/60および0/100の組成の無電解Ni-Cu-

P合金めっき皮膜を得た. これらめっき面でのNRの加硫接着を150 $^{\circ}$ C, 15分で行った. はく離試験の結果をFig. 1に示す. Ni/Cuが100/0から50/50までゴム層の凝集破壊で, Cuがそれ以上になると凝集破壊と界面はく離の混合はく離となり, Cuだけでは接着しなかった. また, この接着物の耐水試験をした結果, Ni/Cuが100/0から50/50まで接着物ははく離を起こさず, すべて凝集破壊のはく離で, 耐水性に優れていた. これはめっき表面がかなり密な酸化皮膜で形成され, 硫化物の生成速度が遅いため, めっき表面には極めて薄い硫化物層が形成され, 強固な接着力が得られたものと推察された.

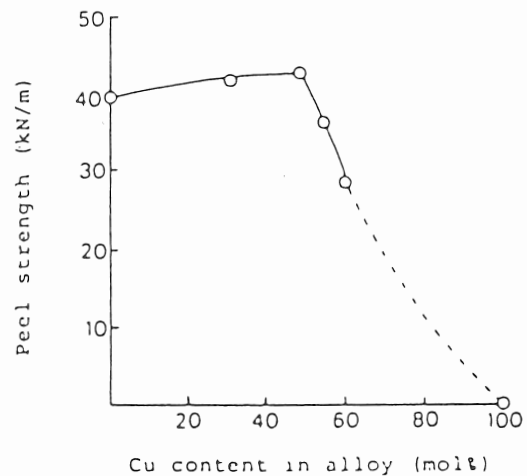


Fig. 1 Effect of Cu content on the peel strength in NR adherends.

4 結論

安価な無電解Ni-Cu-P合金めっきはNRとは加硫接着が可能で, 接着強度はNRが凝集破壊するほど優れており, 耐水性も良好であることが明らかとなった.

参考文献

- 1) 角田和成, 石川 齊, 池田能幸, 日ゴム協誌, 69, 503(1990).
- 2) 角田和成, 奥村城次郎, 池田能幸, 兵庫県立工業技術センター研究報告書, 1, 96(1991).

36. 機械構造物の振動解析の効率化と高精度化に関する研究

鞍谷文保, 安東隆志, 杉本 護, 島津忠司

生産技術部

1 緒 言

機械において, その振動が問題となることが多い. そこで, 機械の振動状態をシミュレートし, 実際の設計に役立てる試みがなされている. その場合に問題となることは, シミュレーションの精度を決定づける機械の剛性や減衰特性などの構造パラメータの値の信頼性である. 著者らはシミュレーションの精度を向上させるために, 構造パラメータの値を精度良く推定する方法について検討してきた¹⁾. 本研究では, より安定にかつ効率的に構造パラメータの値を推定する方法について検討した.

2 推定法の概要

推定法の基本は, ①何らかの方法(通常は図面情報から算定する)で算定された構造パラメータの値を用いて固有値解析により解析モデルの固有振動数や固有モード(解析値)を算出する. ②その値と振動実験で得られたデータを比較する. ③実験データに解析値が近づくように初期的な構造パラメータの値を繰り返し修正する. となる. この③の修正技術がポイントで, 推定法の性能を左右する. そこで, 本研究では従来¹⁾の方法に加えて,
a) 実験データと解析結果の相違を評価する評価関数に工夫を加える.
b) 数学的な技法として, 従来のGauss-Newton法の代わりにMarquardt法²⁾を導入し, 数値計算の安定化を図る. について検討し, 推定法の安定化, 効率化を図った.

3 手法の有効性の検証

検討項目の有効性を確認するために数値実験を行った. 結果をFig. 1, 2に示すが, 縦軸が実験データと解析結果の相違で横軸は修正回数である. 修正回数が少なくて, 誤差が小さくなるほど推定法の効率, 推定精度とも良いことになる. Fig. 1は従来¹⁾の手法(Previous)と a)の考え方を導入した場合(MAC法)との比較, Fig. 2はMAC法と a), b)の考え方を導入した場合(M-MAC法)との比較を示す. Fig. 1のPreviousとFig. 2のM-MACを比較すれば, 本研究で検討した項目が非常に有効であることがわかる.

4 まとめ

本研究では, 構造パラメータ推定法の安定化, 効率化を図るための方法について検討し, その有効性を数値実験により示した.

参考文献

- 1) 鞍谷文保, 岩壺卓三, 沖田耕三, 機論, 57-533, C(1991), 9.
- 2) 中川 徹, 小柳義夫, 最小二乗法による実験データの解析, 東京大学出版部, (1982), 99.

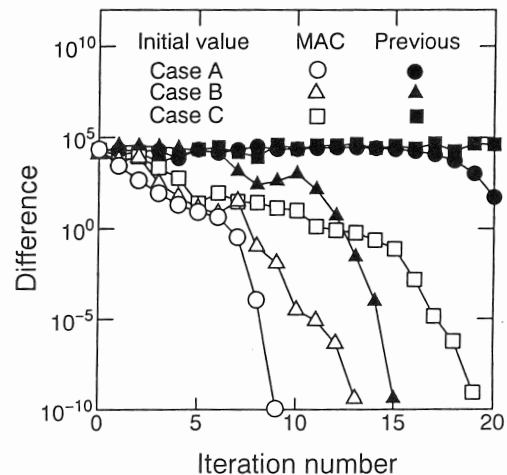


Fig.1 Comparison of convergence between MAC method and previous method.

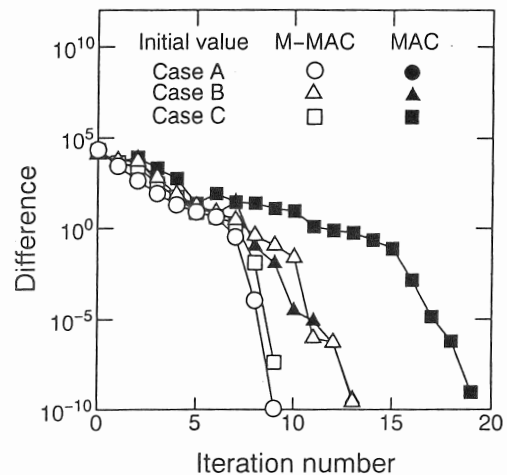


Fig.2 Comparison of convergence between M-MAC method and MAC method.

3.7. 超音波探傷試験による接合部品の評価方法に関する研究

森山茂樹, 杉本 護, 島津忠司

生産技術部

1 目 的

異種金属を接合し, 新しい機能をもたせる複合材料の開発が各分野で行われ, 接合面の評価が必要となってきた。接合面の評価に超音波画像探傷法がよく用いられ, 画像探傷法では, 集束形探触子が用いられ, 水距離を調整し, 接合面に焦点を合わせて探傷する。しかし, 焦点距離, 試験体厚さにより接合面に焦点を合わせることができない場合が多い。このために, 焦点位置以外で探傷したときの補正值を求めるために研究を行った。

2 実 験

実験に使用した探触子は, 公称周波数が5MHzと25MHzの集束形探触子で, 焦点距離が約46mmと47mmで, 焦点位置の有効ビーム径が1.1mmと0.3mmである。

試験片は鋼で, 直径2.8mmの平底穴を探傷面からの深さが2mmピッチで変化させた。

画像探傷は, 人工欠陥が焦点位置になるように水距離を調整して行いCスコープ法で表示し, エコー高さ走査グラフを求めた。この走査グラフから寸法が2.8mmになるエコー高さを求めた。欠陥が焦点位置にない場合は, 走査グラフを求め, 最大エコー高さから焦点位置の走査グラフから得られたエコー高さだけ低下させたところの長さを欠陥寸法とした。

3 結果と考察

Fig. 1は, 25MHzの探触子を使用して探傷したときの焦点位置での走査グラフである。図中矢印で示した位置が直径2.8mmになるときのエコー高さである。この位置でのエコー高さは, 最大エコー高さから-11.5dBであった。欠陥が焦点位置にないときはそれぞれの走査グラフを求め, 最大エコー高さから-11.5dBのエコー高さでの長さを求め欠陥寸法とした。

Fig. 2は, ○印は25MHzの探触子での結果を●印は5MHzの探触子での結果を示す。B点が焦点位置であり, Aは集束範囲の始点, C集束範囲の終端を示している。

25MHzの探触子では, A点での誤差が大きく, 始端位置での探傷は不適切であることがわかる。集束範囲の終端よりも遠い部分では誤差の最大は0.5mm程度であり, 探傷

が可能であることがわかる。また, 欠陥寸法は, 走査グラフから求めた欠陥寸法からそれぞれの位置での有効ビーム径の差を差し引くと求めることができる。

5MHzの探触子ではビーム径が大きいため, 25MHzの探触子よりも誤差が小さく, 焦点位置よりも遠い範囲では誤差が小さい。焦点位置よりも近い範囲では誤差が大きい。したがって, 焦点位置よりも遠い範囲で探傷する方がよい。

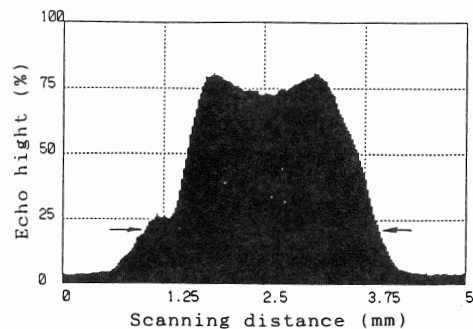


Fig. 1 Scanning graph of echo height.

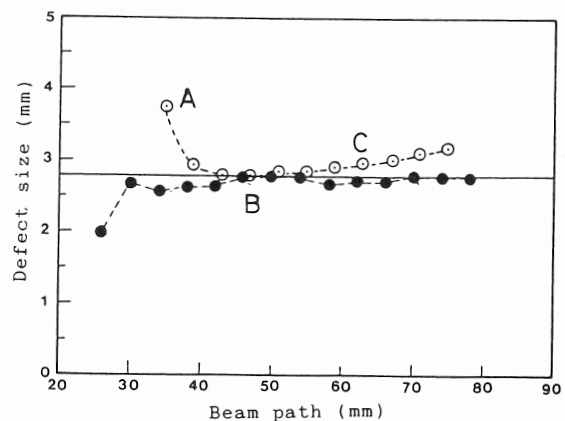


Fig. 2 Relationship between beam path and defect size.

4 結 論

Cスコープ法で欠陥寸法を求める場合, 焦点位置よりも遠い範囲で探傷すると欠陥寸法の推定誤差は小さくなる。また, 欠陥寸法を精度よく測定するためには, 有効ビーム径の差を補正值として使用すればよいことがわかった。

38. 新材料の強度特性の信頼性評価技術に関する研究

福地雄介, 野崎峰男^{*1}, 日下貴之^{*1}, 杉本 護^{*1}, 島津忠司^{*1}

企画情報部, *1 生産技術部

1 目 的

近年, 種々の新しい材料が開発され, 実機への適用が期待されているが, その例となると非常に少ない. これは, 新材料の強度特性が十分にわかっていないことによる強度の信頼性の不足に負うところが多い. 特に, 金属に繊維を複合させた金属基繊維強化複合材料(FRM)の場合, 疲労破壊は界面からのき裂発生によって生じることが多く, 疲労き裂の発生特性の把握は非常に重要である.

そこで, 本研究では疲労き裂発生過程の検出方法として直流電気ポテンシャル法を採用した場合の短繊維強化アルミニウム合金(FRM)への適用について検討を行う.

2 実験方法

供試材料には, 快削ステンレス鋼SUS303およびA6061相当のアルミニウム合金にアルミナ Al_2O_3 短繊維を強化材として複合させたアルミナ短繊維強化アルミニウム合金(FRM)を用いた. 環状切欠き付き丸棒試験片について電気油圧サーボ疲労試験機を用いて疲労試験を行った.

疲労き裂の発生およびき裂長さは, Fig. 1に示すような直流電気ポテンシャル法により測定を行った. すなわ

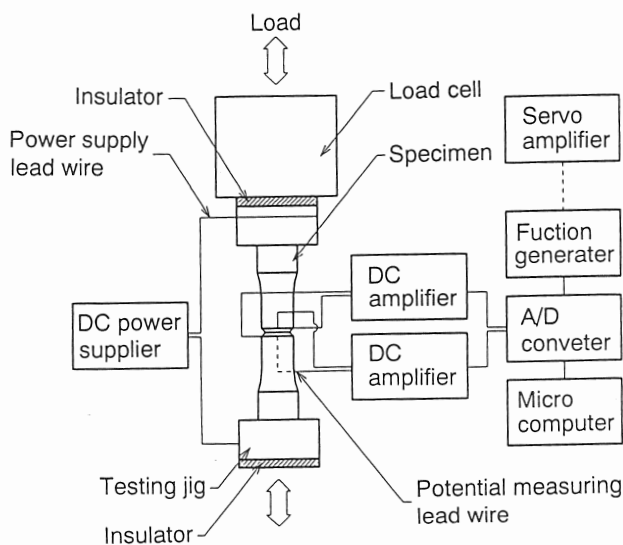


Fig.1 Block diagram for DC potential measurement.

ち, 試験片に直流の一定電流を供給することにより, き裂が発生あるいは進展する場合に生じる電気抵抗の変化をき裂周辺の端子電圧の変化として測定した. 端子電圧は直流アンプにより増幅し, A/D変換器を介してコンピュータに逐次記録した. き裂長さへの換算は, 有限要素法による電場解析より求めた較正曲線を用いた.

3 結果と考察

Fig. 2は, SUS303の場合の荷重の繰り返し N に伴う電圧差比の変化 E/E_0 の一例を示したものである. N の増加に伴って E/E_0 も次第に増加し, 破断繰り返し数 N_f の直前で急激に立ち上がっている. き裂発生繰り返し数 N_c は, E/E_0 が立ち上がり始める初期電圧差比の約1%の増加(き裂長さで約0.1mm)した繰り返し数と定義した.

一方, FRMの場合, SUS303の場合と同様の傾向を示すが, その値はノイズを多く含んでいた. これは, FRMの母相であるアルミニウムの電気抵抗が鉄に比べて1/3以下であるため, 出力電圧の低下により分解能が低下したことに起因する. したがって, FRMの場合にはSUS303と同などの計測精度を得るには電流密度で3倍の一定電流が必要であることがわかった.

ステンレス鋼やFRMの疲労き裂発生およびき裂進展を検出および計測することのできる直流電気ポテンシャル計測システムを構築することができた.

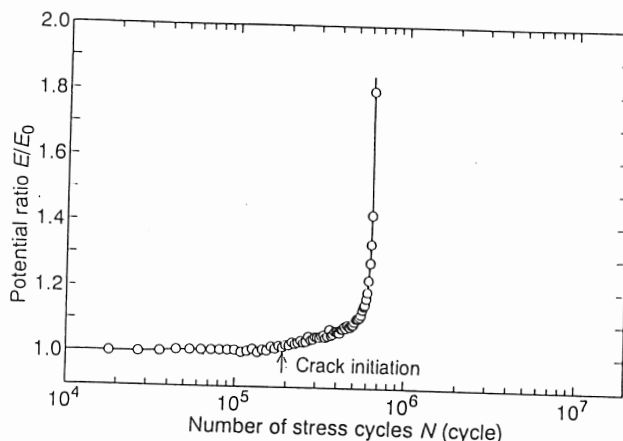


Fig.2 Variation of potential rate with cycles.

3.9. レーザ加工技術の高度化に関する研究

岸本 正, 杉本 護, 島津忠司, 三宅輝明, 山本章裕, 有年雅敏*¹

生産技術部, *1 企画情報部

1 目的

炭酸ガスレーザービームを用いた加工技術を高度化させる場合には、レーザービームを光学系により最適なエネルギー密度分布に変換することが重要である。その光学系の中で、カライドスコープ方式を取り上げ、円管型を発展させたテーパ管型カライドスコープにおける光学系の形状とエネルギー密度分布の関係について明らかにするため、定量的にエネルギー密度分布を測定し、レーザー加工技術の高度化を図る。

2 実験方法

定量的にエネルギー密度分布を測定する方法として、ナイフエッジ法を新たに発展させた方法を考案した。この方法は、Fig. 1に示すように、カライドスコープの出口より0.6mm離れた空間上の面に、位置を移動させることのできる厚さ0.4mmのナイフエッジを取り付けて、さらにその下流に127mm離して設置したカロリメータで、出力を測定することによって、カライドスコープの出口におけるエネルギー密度分布を、定量的に推定しようとするものである。入口径0.41mm、出口径0.23mm、長さ8.8mmのテーパ管型のカライドスコープについて、ナイフエッジの位置に対するカロリメータ上のエネルギー密度分布およびエネルギーの計算をコンピュータを用いて行い、そのデータを基に当所のレーザー加工機を用いて、レーザービームの照射実験を行った。そして、実験結果に対して検討を加えた。

3 結果と考察

新たなナイフエッジ法を用い、カロリメータ上におけるエネルギー密度分布およびエネルギーの計算を行い、この方法がカライドスコープ方式の光学系全体の効率を評価することに適していることがわかった。さらに、実験結果より、ビームが銅製のカライドスコープの内面で反射するとき、そのビームの持つエネルギーに、入射角によって決まる銅の反射率と共に乗じる値として、形状誤差係数 (FEC) を提案し、内面の形状誤差を考慮した理論上のエネルギーは、実験結果とほぼ一致することがわかった。また、カライドスコープ全体の効率を、この形

状誤差係数を用いて、評価することができた。Fig. 2 (a)に、理想上の形状誤差がない場合のカライドスコープの出口におけるエネルギー密度分布を示す。実験結果より求めた形状誤差係数 (FEC=0.71) を用いて、定量的に推測した場合のエネルギー密度分布をFig. 2 (b)に示す。このことから、カライドスコープにより集束したエネルギー密度分布が、定量的に明らかとなり、レーザー加工技術の高度化が図られた。

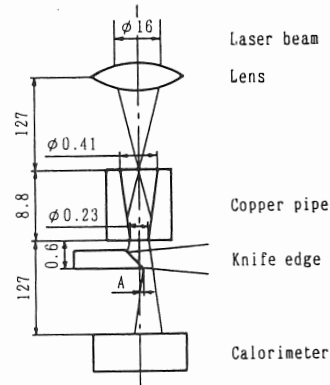


Fig. 1 Knife edge method

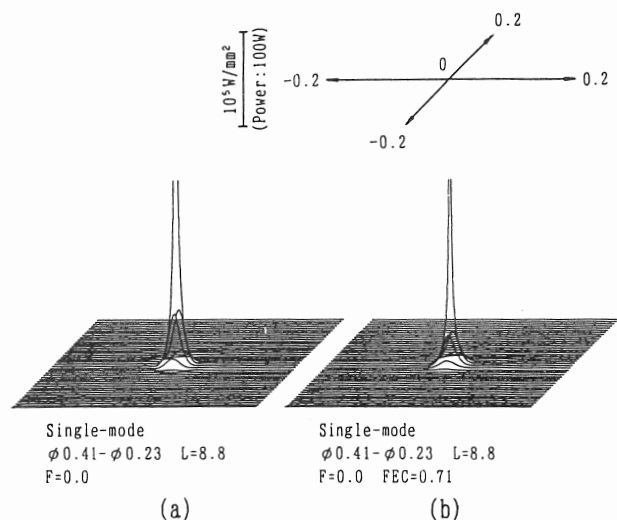


Fig. 2 Energy density distribution measured by knife edge method for taper pipe ($\phi 0.41-\phi 0.23$) kaleidoscope

40. 新材料の接合技術に関する研究

有年雅敏, 杉本 護*¹, 島津忠司*¹, 沖田耕三*²

企画情報部, *1 生産技術部, *2 機械金属工業指導所

1 目 的

本研究は, 酸化物分散強化合金 (ODS合金と略す) の中で, 融点が高く, 耐酸化性に優れたFe基ODS合金であるMA956の接合法として, 固相接合法である摩擦圧接の適用の可能性を検討するため, 圧接部における酸化物の分布, 金属組織, 継手の高温強度について検討した。

2 実験方法

供試材のMA956は, 粒径が約 $0.03\mu\text{m}$ の酸化物 Y_2O_3 (含有量:0.495wt%)を分散強化させたものである。直径10mmのMA956丸棒同士をブレイキ式の摩擦圧接機で接合した。継手の性能評価は, 室温および923Kで引張試験, 923Kでクリープ試験によって行った。

3 結果と考察

圧接部の金属組織を観察した結果, 圧接面では結晶粒が微細化しており, またその近傍では軸方向から半径方向へ向かう顕著な塑性流動が認められた。 Y_2O_3 , Al_2O_3 および TiO_2 などの酸化物の分布は, 圧接面および近傍で激しい塑性変形を受けたにもかかわらず, 集積することなくほぼ均一に分布しており, 母材部の分布とほぼ同などであった。さらに, TEM観察の結果, 酸化物は粒界近傍で凝集しておらず, ほぼ均一に分布していた。また, 多量の転位がこの領域内の粒界に集中している様相も認められなかった。

室温および923KにおいてMA956母材と継手の引張試験をした結果, Fig. 2に示すように継手の引張強さは室温(RT)および923Kにおいてもほぼ同などであり, 継手は

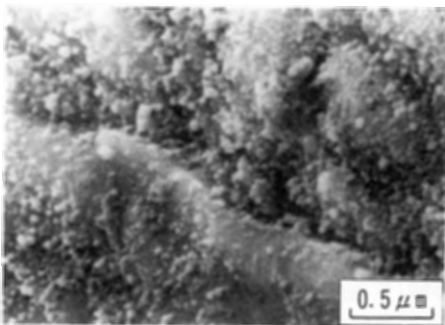


Fig.1 SEM micrograph of weld.

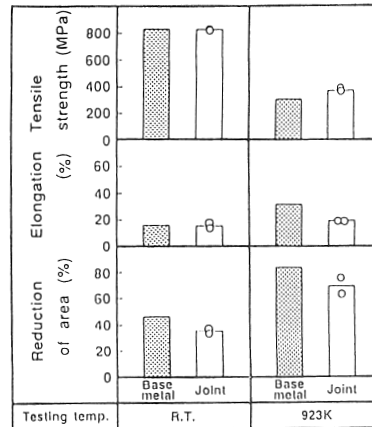


Fig.2 Mechanical properties at RT and 923 K of MA956 friction welded joints.

いずれの温度においても母材部で破断した。一方, 伸びおよび絞りは母材に比べて, 少し低下する程度であった。

しかし, 高温クリープ試験(負荷応力90MPa)では, 継手のクリープ強さは母材に比べて著しく低下していた。継手は, 圧接面における微細組織とその近傍で軸方向から半径方向への塑性流動部との境界に沿って破断していた。一般に, クリープ強さの低下要因として, 粒界析出物, 粒界酸化, 粒界偏析などが考えられるため, EPMAによるAl, Ti, Oの面分析をはじめ, 破面観察, TEM観察などの結果, そのような影響は認められなかった。また, 結晶粒が小さいほどクリープ強さが低下すると報告されているが, 圧接面およびその近傍では結晶粒径に大きな差が認められなかったため, 結晶粒径の影響は非常に小さいと考えられる。このため, クリープ強さの詳細な低下要因の解明は今後の検討課題である。

4 結 言

Fe基ODS合金のMA956の接合に摩擦圧接を適用し, 継手の強度について検討した結果, 室温および高温引張強さは母材と同などであったが, クリープ強さが著しく低下することが明らかになった。クリープ強さの低下は, 圧接面とその近傍の塑性流動の境界部に原因があるため, 今後さらに詳細な組織観察による検討が必要である。

4.1. 単一モード光ファイバ方向性結合器の高性能化に関する研究

坂本豊和, 尾野凱生

電子部

1 緒言

屈折率分布型レンズは、光ファイバとの整合性が高く、光通信のみならず光計測制御システムにおける受動光ファイバデバイスに応用されている。

本研究では、2つの屈折率分布型レンズで構成される単一モード光ファイバ方向性結合器の結合特性の向上を目的として、屈折率分布型レンズの高次屈折率分布係数を考慮した設計法の確立を試みた。

2 光ファイバ方向性結合器

光ファイバ方向性結合器を構成する2つの屈折率分布型レンズの対向面には、分波/合波機能のための薄膜フィルタあるいは分岐/合流機能のための薄膜ビームスプリッタが蒸着されている。また、レンズ長は、いずれも1/4ピッチに調整されている。このようなレンズ長の場合、光ファイバ出射光のフィルタあるいはビームスプリッタの入射面となす角が直角となるため、結合特性は偏光に依存しない。

この光デバイスの結合特性解析に関しては、多モード系の場合、4次までの屈折率分布係数を考慮した解析法が著者により提案され、設計例が示されている¹⁾。これに対し、単一モード系の場合、解析例はまったく報告されていない。この原因は、単一モード系に対する既存の解析法としては、ガウスビーム近似法しかなく、近軸近似にもとづくこの手法では、光ファイバを軸外に配置するような光学系の解析には適用できないからである。

3 高精度化手法の提案

3.1 屈折率分布型レンズの屈折率分布

一般に、屈折率分布型レンズの屈折率分布 $n(r)$ は次式で表わされる。

$$n^2(r) = n_0^2 [1 - (gr)^2 + h_4(gr)^4 + \dots] \quad (1)$$

ただし、 n_0 : 軸上屈折率、 g : 集束定数、 h_4 : 4次屈折率分布係数、 r : 光軸からの距離である。

3.2 屈折率分布型レンズの光界分布

本高精度化手法では、屈折率分布型レンズ出射面での光界分布 $\Psi(r)$ として、次のものを仮定した。

$$\begin{aligned} \Psi(r) = & \Psi_0 \exp(-x^2/2w_x^2 - y^2/2w_y^2) \\ & \times \exp[j(\phi_{2x}x^2 + \phi_{2y}y^2 + \phi_{4x}x^4 \\ & + \phi_{4xy}x^2y^2 + \phi_{4y}y^4)] \end{aligned} \quad (2)$$

ただし、 Ψ_0 : 正規化定数、 w_x, w_y : スポットサイズ、 ϕ_{2x}, ϕ_{2y} : 位相の2次展開係数、 $\phi_{4x}, \phi_{4xy}, \phi_{4y}$: 位相の4次展開係数である。

式(2)による光界分布の定義は、著者により提案された単一モード光ファイバコネクタに対するもの²⁾の軸外系への自然な拡張となっている。

3.3 スポットサイズと位相の決定法

まず、スポットサイズをスキュー光線の経路によって求める。この光線経路は光線方程式の1次摂動解として解析的に導出されているので¹⁾、初期条件 $(x_i, y_i, 0)$ と $(\cos \alpha_i, \cos \beta_i, \cos \gamma_i)$ とレンズ長 Z により直ちに計算できる。この初期条件は、単一モード光ファイバの配置とパラメータにより決定される。次に、位相を次のアイコナル方程式によって数値的に求める。

$$\frac{d\phi}{dz} = \frac{2\pi}{\lambda} \frac{n^2(r)}{n_i \cos \gamma_i} \quad (3)$$

ただし、 λ は真空中での光の波長である。式(3)の数値解法としては、光線方程式の摂動解を用いたシンプソン法が計算効率が最も高い³⁾。

4 まとめ

本研究では、単一モード光ファイバ方向性結合器の高精度設計手法を提案した。

参考文献

- 1) T. Sakamoto: Appl. Opt., 25, (1986), 2620.
- 2) 坂本豊和: 兵庫県立工業技術センター研究報告, 1, (1991), 82.
- 3) 坂本豊和: 電子通信学会論文誌, J68-C, (1985), 519.

4.2. レーザモアレ法を用いた微細形状計測技術に関する研究

松本哲也, 北川洋一, 金谷典武, 中里一茂

電子部

1 目 的

電子部品の製造ライン等の検査工程では、現在目視で行われている製品検査の自動化が急がれている。中でも、凹凸の程度の異なる製品の形状を最適精度で測定可能な、分解能可変型の形状測定法の開発が強く要望されている。

そこで本研究では、マッハ・ツェンダー干渉計を用いて得られるレーザの干渉縞を測定面に投影してモアレ縞（等高線）を生成させる方式の、分解能可変型3次元形状測定法を提案した。

2 測定原理

3次元形状測定システムの構成をFig. 1に示す¹⁾。レンズL1, L2によってレーザ光を拡大, コリメートし, 直径dの円形開口を通してマッハ・ツェンダー干渉計中のビームスプリッタ BS1に入射させる。干渉計中のミラーM2を矢印方向に回転させると, ビームb1とb2の光路長がx方向に変化し, x方向に干渉縞が生成される。

この干渉縞を, ビームスプリッタ BS3で2つのビームに分け, 斜め反対方向から物体表面に照射する。2つのビーム中の干渉縞の方向を $x'-y'$ 平面上で平行にするた

め, 一方のビームをダブプリズムを通してその像を回転させた後に照射する。モアレ縞は, 物体表面上で深さ方向(z' 方向)に生成される。モアレ縞を含む像は, TVカメラに撮像され, 画像処理装置に送られた後, モアレ縞が抽出される。この方法は, 干渉計の調整によって干渉縞の間隔を連続的に変えられるため, モアレ縞の間隔を初期の深さ分解能に容易に合せられる利点がある。

3 結 果

本方法の有用性を確認するため, Fig. 1に示す構成で実験を行った。レーザ光源には出力25mWのHe-Neレーザを用いた。また照射ビームの入射角 ϕ は 34.6° に, 開口の直径dは30mmに設定した。

まず 20° だけ傾斜した白色平板を用い, ミラーM2の回転角 θ に対するモアレ縞の間隔の変化を調べた。回転角 θ を 0.016° から 0.1° まで6段階に変化させ, モアレ縞の間隔を測定した結果, 理論値どおりに間隔を変えられることが明らかになった。また, 白色で直径25.5mmの球面の形状を測定した。ミラーM2の回転角 θ は 0.01° から 0.1° まで7段階に変化させた。 θ が 0.03° と 0.1° の場合に, 球面上に生成されたモアレ縞の画像をFig. 2(a), (b)に示す。視野は $1\text{mm} \times 1\text{mm}$ であった。

これらの実験により, モアレ縞の間隔を10倍にわたって安定して変えられることを確認した。

参 考 文 献

- 1) T. Matsumoto, et. al., "Opt. Eng.", to be published.

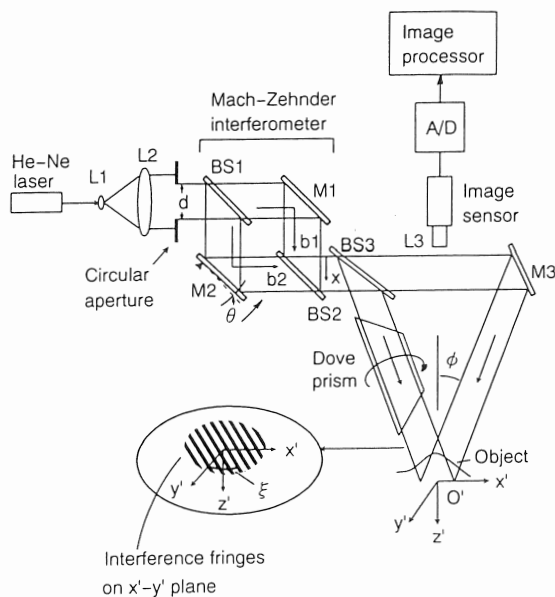
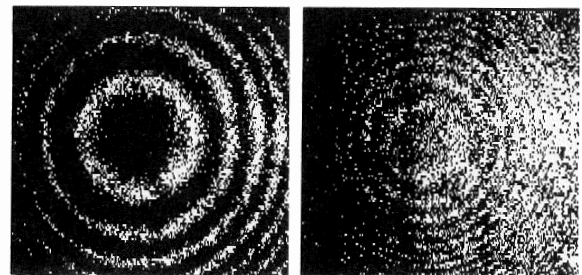


Fig. 1 Schematic diagram of three-dimensional profile measurement.



(a) $\theta = 0.03^\circ$ (b) $\theta = 0.1^\circ$
Fig. 2 Moiré fringes generated on a sphere.

4.3. 顕微鏡画像における合焦点技術に関する研究

金谷典武, 中里一茂, 松本哲也, 北川洋一

電子部

1 目的

現在, 機械工業・電子工業では, 加工・組立工程の自動化や目視検査の自動化が要望されている. 中でも, 顕微鏡を利用した検査工程は, 作業者の目に対する負担が大きく自動化の要求が高い. この要求を満たす技術の一つとして, 顕微鏡画像を用いた計測技術がある.

本研究で測定対象とした角膜内皮細胞画像は, 角膜の内側の細胞を撮影した画像である. これを撮影する場合, 測定対象が動くため, 焦点の合った画像を得ることが困難である. そのため, 連続的に画像を撮影すると, 焦点の合った画像と焦点のはずれた画像が得られることになる. これらの画像の中から, 焦点の合った画像を抽出するため, 計測対象の特徴に着目した合焦点評価技術の開発を行った.

2 合焦点の評価方法

焦点の合った角膜内皮細胞画像は, 細胞が密に並んだ画像である. この画像に対して, 2次元フーリエ変換処理を行うと, その処理結果にリング状のピークが発生する. このピークは角膜内皮細胞画像が周期性の高い画像で, しかも, その特定の周期が全ての方向に存在するため現れたものと考えられる. 一方, 焦点のはずれた画像の場合, 2次元フーリエ変換処理を行っても, それほど明確なピークは発生しない. そこで, 合焦点の評価方法として, この特定の周波数成分を検出することにより合焦点の評価を行った. その評価値は以下のように定めた.

原画像の横方向, 縦方向の空間周波数成分をそれぞれ k, l で表わしたとき, 原画像を2次元フーリエ変換した結果は, $F(k, l)$ となる. 検出すべき周波数成分の範囲を $r_0 \sim r_1$ としたとき, 合焦点の評価値 ϕ_F は,

$$\phi_F(r_0, r_1) = \sum_k \sum_l |F(k, l)|^2 \quad (\text{ただし, } r_0^2 \leq k^2 + l^2 \leq r_1^2)$$

で表される. この評価値 ϕ_F を用いて合焦点の評価を行った.

3 結果

50枚の画像を用いて, 合焦点の評価を行った. 各画像のサイズは 256×240 , 256 階調の濃淡画像である.

本実験の場合, 合焦点の評価は画像の中央 128×128 の部分を対象とした. また, 周波数成分の検出範囲を $r_0 = 9.8, r_1 = 12.8$ とし合焦点の評価値 ϕ_F の検出を行った. 各画像に対して, 合焦点の評価値 ϕ_F を測定した結果を Fig. 1 に示す. 横軸は画像番号, 縦軸は評価値 ϕ_F を表している. この評価値が一定値以上 (この場合, 評価値 ϕ_F が 1×10^8 以上) のものを焦点が合った画像として判定する. この測定結果により, 30~36番の画像を焦点の合った画像として判定することができた.

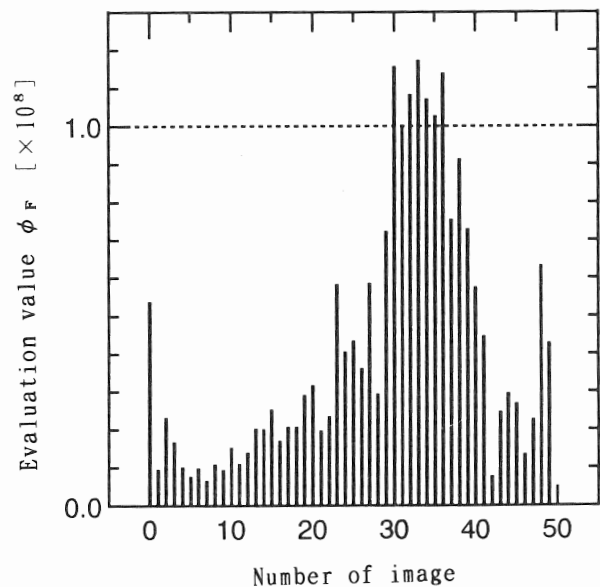


Fig. 1 Evaluation value ϕ_F

4 結論

計測対象の特徴に着目した合焦点技術として, 2次元フーリエ変換を用いる方法について検討した結果, 良好な結果を得ることができた. 本研究により, 計測対象の特徴に着目した合焦点技術を確立することができた.

44. 積み付け用ロボットのためのファジィ技術の開発

島田哲夫, 山崎 潔*1

電子部, *1 有機材料部

1 目 的

県下中小企業の製造および物流工程において, コストの低減および熟練技術者の高齢化に対応するため, 専門家の柔軟な思考をコンピュータ処理することが今日急務となっている。

物流業務に関する熟練技術者のノウハウおよびあいまいではあるが重要な情報(ファジィ情報)について, ルールベース(ノウハウを集めたデータベース)として知識処理し, 複雑な専門作業を自動化する技術の開発が求められる。このような専門家の知識をコンピュータ処理する方法としてエキスパートシステムがある。高炉操業, 化学プラント運転, 生産スケジューリングなど各種用途の支援用システムが, 既に開発されているが, 物流業務に関するシステムは皆無であり, さらに積み付けパターンという物流特有の作業に対し, 既存のシステムを適用することは不可能である。そこで, 本研究では熟練技術者の長年の経験と勤に基づく専門的なノウハウを情報とするファジィエキスパートシステムを開発することを目的とする。

2 ファジィエキスパートシステム

ファジィはカリフォルニア大学のA. Zadehにより提唱された集合の概念である。本システムでは積み付けパターン探索にファジィの考えを適用する。

積み付けパターンは, 積載効率を上げることにより空間の有効利用を図る目的のみならず, パッケージの強度にも影響を与える重要な要素である。しかし従来, 熟練技術者の長年の経験と勤に頼っていたため, 工程自動化のネックとなる場合が多い。これら熟練技術者の専門的知識をコンピュータ化するための知識工学の一手法がエキスパートシステムである。従来のシステムでは, 判断プロセスを逐次, プログラムに置き換える手続き型処理が大半を占めていた。一方エキスパートシステムは知識を一定形式で表現し, 定義・変更・追加ができる知識ベースと, これとは独立に推論機能を用意することにより, 知識と手順とを独立させ, プログラムの開発および保守を容易にしようとしている。積み付けパターン探索時においては, その一例としてパッケージ個々のアスペクト比(例えば長さ310mm, 幅210mmのときアスペクト比は0.68)を計算し, アスペクト比に対してファジィの概念を適用する(Fig. 1)。さらにファジィな情報で記述された

ルールベースをもとに結果を探索し, 荷崩れを起こす可能性(Fig. 2)を定値化するためにデファジィ化をおこなう。このようにして積み付けパターン(Fig. 3)を探索することが可能となる。

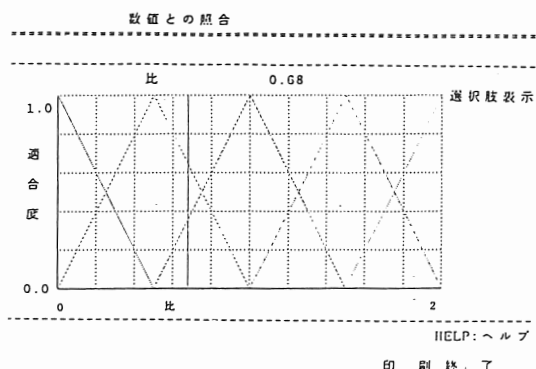


Fig. 1 Shape factor fuzzification.

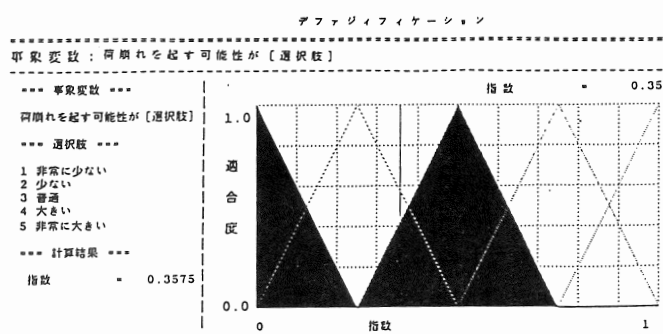


Fig. 2 Degradation factor

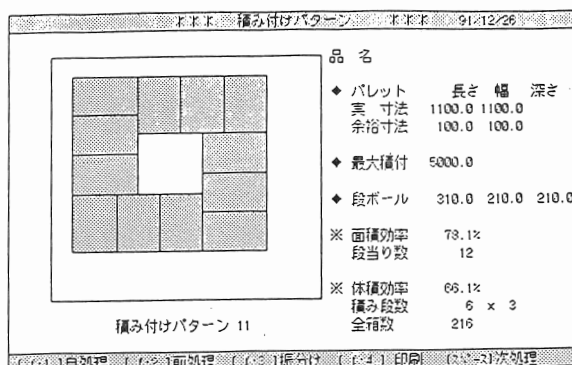


Fig. 3 Optimal loading pattern

3 ま と め

本システムは, 多様な積み付け作業およびパッケージ設計作業に対し, 迅速, 正確な対応を可能とする有力な技術支援を与えるものと期待されている。

45. プリント配線板の振動特性の解明に関する研究

一森和之, 島田哲夫, 鞍谷文保*¹

電子部, * 1 生産技術部

1 目 的

多層プリント回路板の振動環境下における性能評価技術の確立を目的とし, コンピュータシミュレーション法の検討を行っている.

そこで, 本研究では, 前年度の研究で明らかにした振動解析手法を用い, 多層プリント配線基板の振動環境に対する設計パラメーターとなる形状(アスペクト比, 厚さ)および固定方法(境界条件)が振動特性におよぼす影響を解明する.

2 振動解析

2.1 振動解析の手法

振動解析には積層複合材料の解析が可能な構造解析プログラムを使用した.

2.2 解析材料の諸特性

多層プリント配線基板材料としては一方向ガラス繊維強化エポキシクロスプライ板+銅板の多層積層板を用いた. 計算に用いた材料定数は,

・一方向ガラス繊維強化エポキシ板

$$E_{XX}=41.7 \text{ GPa}, E_{YY}=13.0 \text{ GPa}, G_{XY}=3.4 \text{ GPa}, \\ \nu=0.3, \rho=1.8 \times 10^3 \text{ kg/m}^3$$

・銅板

$$E=123 \text{ GPa}, G=45.5 \text{ GPa}, \nu=0.35, \\ \rho=8.9 \times 10^3 \text{ kg/m}^3$$

・矩形板の寸法

縦×横(mm): 200×200, 200×300, 200×400

厚さ(mm): 1, 2, 4

また, 境界(固定)条件としては, 多層プリント回路板の固定方法として一般的と考えられる5種類とした.

3 結果と考察

プリント配線板として, 振動環境に対する危険性が最も大きいと考えられる形状(アスペクト比=2.0)について, 各種固定条件と固有振動数(1~5次)の関係を解析した. 1辺固定の1次固有振動数は3.6Hzと最も小さくなっている, 理想的な固定方法である完全固定でも

99.3Hzと生産機械, 輸送機関などで頻繁に発生する振動数の範囲(3~100Hz)に入っている. また, 1~5次までの固有振動数はほぼ直線的に変化しており, 固有振動数と直線の勾配は固定条件により大きく異なる.

アスペクト比=1.5では, 2.0の場合と比べ固有振動数は若干高くなっているが, 直線の勾配はほぼ同様な傾向を示した. また, 一番安定した形状寸法となるアスペクト比=1.0では, 固有振動数と直線の勾配は他の結果より全ての固定条件で大きくなり, 周辺固定の1次固有振動数は141Hzとなっている. しかし, 周辺固定の方法は現実的でないため, 苛酷な振動環境での使用を考慮する場合, 1次固有振動数の最大化の設計を確実に行っていく必要があると考える. また, 各種固定条件におけるアスペクト比と1次固有振動数の関係においては, 固有振動数はアスペクト比に著しく影響され, どの固定条件においてもアスペクト比が大きくなると固有振動数は小さくなっている.

また, 配線基板の1次固有振動数を最大化する場合, 材料の厚さを変化させるのが一般的な設計方法である. そこで, 各種固定条件における配線基板の厚みと1次固有振動数の関係を調べた. 1次固有振動数は, 配線基板を厚くしていくと直線的に増加し, 固定条件により増加直線の勾配は著しく異なっている.

さらに, 多層プリント配線基板の1~5次についての固有振動モード形状(3次元変形図, など高線図)を解析することにより, 配線基板の変形の様子が明らかとなり, 電子素子実装の最適化が可能となる.

4 結 論

多層プリント配線基板に一方向ガラス繊維強化エポキシを用いた場合の配線基板の1次固有振動数の最大化ならびにある特定周波数を回避する設計手法の確立が可能となった. さらに, 固有振動モード形状を検討することにより電子素子実装の位置の設計, 各種固定方法(境界条件)による固有振動数の予測および積層板の厚さとの関係が明らかとなった.

46. セラミックスの活性金属ろう付け法に関する研究

山岸憲史, 奥野泰生

機械金属工業指導所

1 目 的

セラミックスは優れた耐摩耗性, 耐熱性などを有することから, 過酷な条件で使用される機械部品への利用が望まれている. しかし, 加工性, 靱性の面で問題があり, コスト的な面からも, セラミックス同士あるいはセラミックスと金属材料との接合が要求される. 本研究は, その一つの方法である活性金属ろう付け法により, ジルコニア系セラミックスと鉄系材料の接合実験を行い, Tiを含むろう材を使用した場合のセラミックスのぬれ性に及ぼすTiの挙動について検討を行った.

2 実 験

接合実験に用いたセラミックスおよび鉄系材料は, それぞれ部分安定化ジルコニア (PSZ), 合金工具鋼材 (SKD) である. 両者を真空加熱により直接ろう付けした場合, 熱膨張率の差によって接合部付近に大きな残留応力が発生し, 亀裂発生, さらに破断を生じた. そこで, 中間にTi板 ($t=1\text{mm}$) を挿入して, 応力を緩和する方法を採った.

ろう材には, 活性金属であるTi, Zrを含むものを検討した. 今回は, これまで用いてきたTi-Ni-Cu系粉末ろう材, Ti-Zr-Cu系シート材に加え, スパッタリングやめっき法を用いて作製した薄膜ろう材についても検討を行った.

接合強度の評価方法としては, 接合面積: 約 120mm^2 の試料を作製し, インストロン型材料試験機により引張試験を行った. また, 接合部断面および引張試験後の破面の観察, 分析をSEM, EDXを用いて行った.

3 結果と考察

ろう材に粉末およびシート材を用いた場合, 約数 $10\mu\text{m}$ の残留ろう材層が形成された. Fig. 1にTi-Zr-Cu系シート材 ($30\mu\text{m}$) により, ろう付けした試料の断面SEM写真を示す. EDXの分析から, 図中B, C層はTi-Zr-Cu合金層, A層はTi濃化層 (Ti:90wt%以上) である. このA層は, PSZとの反応により生成するものと思われ, 接合体が得られた場合には存在し, PSZのぬれ性に大きな役

割を持つものと考えられる. しかし, このA層を含む残留ろう材層は, ろう付け温度の上昇, 保持時間の増加によって厚くなり, ろう付けの信頼性は向上するが, 引張強度は低下する傾向を示した. また, 引張試験による破断がこの残留ろう材層で生じることから, この層を少なくすることが接合強度の向上につながるものと考えた. そこで, スパッタリングにより薄膜ろう材 ($8\mu\text{m}$) を作製し, ろう材量を少なくしてろう付け実験を行った結果, シート材と比べ約2倍の 65.7MPa の引張強度を示した.

PSZ界面に生成するTi濃化層のTi供給源について検討するため, Tiを含まないろう材を用い実験を行った. ろう材には無電解Ni-Cu-Pめっき膜 ($5\mu\text{m}$) を用いた. その結果, PSZとTi緩衝材は接合され, PSZ界面にはTi濃化層の形成が認められた. すなわち, Tiを含まないろう材を用いても, Tiを緩衝材とする場合はそこからTiが供給され, Ti濃化層を形成し接合が可能となることが明らかとなった.

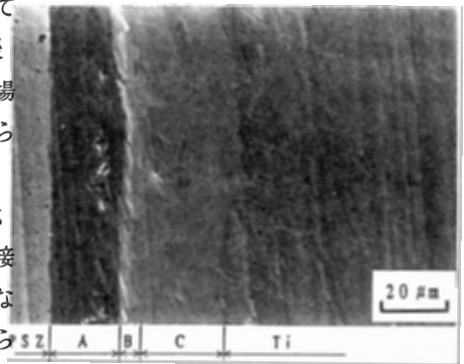


Fig.1 Microphotograph near the bonding interface of PSZ-Ti joint.

4 結 論

Ti-Zr-Cu系スパッタリング膜をろう材とした接合において, 良好な引張強度を示した. しかし, セラミックスと金属材料のろう付け強度はバラツキが大きく, 信頼性に乏しい結果となった. その一つの原因に, 表面および内部欠陥を有する場合の応力集中が考えられる. その他, クリープ, 疲労などに対する強度についても同様であり, 実用的には, 機械的補強を行うような接合部の設計を行うことも必要である.

47. 統計解析による表面粗さに関する研究

柴原正文, 山中啓市, 永本正義, 西岡敏明

機械金属工業指導所

1 目 的

機械加工された部品および製品の表面性状の測定は、加工技術の向上、加工面の評価のために極めて重要である。表面性状を判定する方法として、表面粗さ測定が各工業分野で広く行われている。現在、加工表面粗さの表示・評価は、JISによるRa, Rmaxなどのパラメータを用いた二次元的評価方法が一般的である。しかし、加工部品・製品の製造工程の良否や、機械的機能などを評価するためには、ある広がりを持った面全体で考える三次元的評価方法がより有利である。また最近の測定機やコンピュータの技術進歩は、表面粗さの三次元測定やその表示を可能とし、視覚的に判断できるが、その反面、定量的な評価が難しい。

そこで、本研究では機械加工された表面粗さの三次元的な定量評価の一手法として、表面の方向性（等方性、非等方性）を取り上げた。方向性の定量評価には粗さ曲線を定常確率過程で同定し、これから導出されるスペクトルモーメントを用いて判定する方法¹⁾が報告されている。今年度は等方性状を迅速簡単に評価できる手法²⁾を用いて、評価システムの構築を行った。

2 実験方法

2.1 三次元的評価法(等方性判別指標)

等方性判別指標の導出には、表面スペクトルモーメント m_{pq} の測定が必要であるが、これは断面スペクトルモーメント $m_r(r=0, 2, 4, \dots)$ から次式³⁾を用いて測定できる。 $\theta_i(i=1, 2, \dots, 5)$ は粗さ曲線の測定方向である。

$$m_r(\theta_i) = \sum m_{r-k, k} (r/k) \cos^{r-k} \theta \sin^k \theta \quad (1)$$

また粗さ曲線が正規分布で表わされる場合、スペクトルモーメント理論を用いると、 $m_r(\theta_i)$ はゼロクロッシング数Zc, 単位長さ当りの頂点の数Pk, 中心線平均粗さRaから次式で測定できる²⁾。なお正規性の確認は尖度, 歪度を測定し行った。

$$m_2(\theta_i) = (\pi^3 / 2) Zc^2 \cdot Ra^2$$

$$(2) \quad m_4(\theta_i) = 2 \pi^5 \cdot Pk^2 \cdot Zc^2 \cdot Ra^2$$

(3)以上から等方性判別指標 Λ_2, Λ_4 を次式で求めた。

$$\Lambda_2 = \square \min(m_{20}, m_{02}) \square / \square \max(m_{20}, m_{02})$$

$$(4) \quad \Lambda_4 = \square \min(m_{40}, m_{04}) \square / \square \max(m_{40}, m_{04})$$

$$(5) \quad (0 \leq \Lambda_2, \Lambda_4 \leq 1)$$

2.2 システムの構成

粗さ測定機(SE-3A 小坂研究所)で測定した測定長4.096mmの粗さ曲線を、A/Dコンバータ(ADX-98E カノープス)を介してサンプリング間隔1.0 μ mで4096個にデジタル化し、パソコン(PC-9801)で解析する。これから評価システムプログラムにより、最小二乗法での傾斜補正後、粗さ曲線、JISパラメータ(Rmax, Ra, Rq), Zc, Pk, 二次元的評価法(負荷曲線, 振幅確率密度曲線, 周波数分布曲線, 尖度, 歪度), および等方性判別指標などを算出した。これらを画面表示・出力可能とし、また保存・読み込み可能とした。なおZc, Pkは5個の離散値データを1区分とした形状パターンを基に算出した。

2.3 試 料

試料は、材質がSUS304, SK-5で、寸法を40mm \times 40mm \times 1mmとし、一定荷重下でエミリー研磨紙を用いて、表面中央(30mm \times 10mm)を研磨し、試料表面とした。

3 結 果

本評価システムの構築を行い、研磨面に適用した結果非等方性領域($0 < \Lambda_2, \Lambda_4 < 0.5$), 準等方性領域($0.5 \leq \Lambda_2 \leq 1, 0 \leq \Lambda_4 \leq 0.5$)を示した。また、荷重の増大や砥粒径の微小化に伴い、 Λ_2, Λ_4 は低下する傾向を示した。これらより三次元的評価の実用の可能性を確認した。今後はこの成果を基に相関長線図作成システムなどを用いて三次元表面性状の定量評価研究を取り組む意向である。

参 考 文 献

- 1) 奈良次郎, “表面粗さの測定・評価法”, 総合技術センター, (1983).
- 2) 長谷川素由, 精密工学会誌, 54(1988), 915.
- 3) M.S. Longuet-Higgins, “Statistical Consideration on the Characterization of Engineering Surface”, Bull. JSPE, 17, 3(1983), 207.

48. チタン合金の組織制御による強靱化に関する研究

稲葉輝彦, 西岡敏明, 永本正義

機械金属工業指導所

1 目 的

β 型チタン合金の組織制御法の一つとして, 冷間加工後時効処理法があるが, この処理法では, 冷間での加工度に依存して合金の組織と機械的性質が大きく変化する。すなわち, 低加工後時効した場合には (lath α + β) 2相組織となり, 機械的性質は高強度で低延性となる。一方, 強化加工後時効した場合には等軸で微細な α 粒と β 粒からなるmicroduplex組織となり, 機械的性質は高強度でしかも高延性となる。しかしながら, 冷間加工後時効処理したときの組織と機械的性質に及ぼす試料昇温速度の影響に関しては不明な点が多い。そこで本研究は, 種々の圧下率で冷間圧延したTi-15V-3Cr-3Sn-3Al合金を用いて, 試料昇温速度を広範囲に変化させたときの組織と機械的性質の変化について検討することを目的とした。本年度は, この中で特に圧下率が0%材(無加工材)の場合の組織変化について詳細に検討した。

2 実験方法

1073Kで1.8ks保持後水冷により β 単相としたTi-15V-3Cr-3Sn-3Al合金を, 赤外線加熱炉を用いて, 0.05, 1.0および10K/sの昇温速度で873Kまで昇温し種々の時間時効後水冷した。組織観察は走査型電子顕微鏡(SEM)ならびに透過型電子顕微鏡(TEM)を用いて行った。

3 結果と考察

1K/s以上の昇温速度で加熱し時効した場合には, これまでに良く知られているlath状 α 相が析出した。この α 相は, β 相とバーガースの方位関係を有することがTEMにより確認された。一方, 0.05K/sで昇温した場合には, SEMにより三角形あるいはV字形状に観察される特異な形態の α 相が析出した。

この三角あるいはV字形状に観察される α 相をTEM観察した結果, これらは3つのバーガスヴァリアントの α 相からなる α 集合体であることが明らかとなった。また, 個々のヴァリアントの α 相の晶癖面のトレースはこれまでにTi-Cr合金において報告されている{11 11 13}

β 面のトレースとよい一致を示し, α 相の晶癖面は{11 11 13} β 面であると推定された。さらに, この α 集合体を形成する3つのヴァリアントの α 相は, 互いにほぼ{10 $\bar{1}$ 1} α 双晶の関係にあることが見いだされた。 α 相の双晶面としては, {10 $\bar{1}$ 1}, {10 $\bar{1}$ 2}, {11 $\bar{2}$ 1}, {11 $\bar{2}$ 2}, {11 $\bar{2}$ 3} および {11 $\bar{2}$ 4} の6種類あることが知られているが, 3つの異なったバーガスヴァリアントが互いに双晶あるいは双晶に近い関係となる双晶面は{10 $\bar{1}$ 1} α 面以外にはない。すなわち, このような α 集合体が析出するときのヴァリアントの選択においては, 12通りあるバーガスヴァリアントの中から互いにほぼ{10 $\bar{1}$ 1} α 双晶関係となるヴァリアントの組合せのみが選択されるものと推定される。この組合せは, バーガスヴァリアント($\underline{V1}$: [$\bar{2}$ 110] α /[$\bar{1}$ 11] β , (0001) α /(110) β , $\underline{V2}$: [$\bar{2}$ 110] α /[$\bar{1}$ 11] β , (0001) α /(101) β , $\underline{V3}$: [$\bar{2}$ 110] α /[$\bar{1}$ 11] β , (0001) α /(0 $\bar{1}$ 1) β , ~省略~, $\underline{V10}$: [$\bar{2}$ 110] α /[111] β , (0001) α /(0 $\bar{1}$ 1) β , $\underline{V11}$: [$\bar{2}$ 110] α /[111] β , (0001) α /($\bar{1}$ 10) β , $\underline{V12}$: [$\bar{2}$ 110] α /[111] β , (0001) α /($\bar{1}$ 01) β) の中で $\underline{V1}$ - $\underline{V2}$ - $\underline{V3}$, $\underline{V4}$ - $\underline{V5}$ - $\underline{V6}$, $\underline{V7}$ - $\underline{V8}$ - $\underline{V9}$ および $\underline{V10}$ - $\underline{V11}$ - $\underline{V12}$ の4組のみある。 α 集合体は, 上記のように3つのヴァリアントからなること, また, SEM観察からその断面が三角形あるいはV字形状であることから, α 集合体の立体的形状は, 各ヴァリアントの α 相の晶癖面({11 11 13} β 面)がピラミッド面となった三角錘形状であると推定される。この三角錘形態の α 集合体は β 相中において8通りの向きで析出するが, この8通りの α 集合体はSEM組織における α 相の析出形態と一致した。

4 結 論

Ti-15V-3Cr-3Sn-3Al合金(無加工材)の時効において0.05K/sの昇温速度で加熱すると三角錘形状の α 集合体が析出し, また1K/s以上の昇温速度で加熱するとlath状 α 相が析出することが明らかになった。

今後, 冷間加工を施した場合の組織変化について検討し, 機械的性質の変化についても併せて検討する予定である。

4.9. 炭化物分散型鉄系焼結材料の耐摩耗性に関する研究

山田和俊, 上月秀徳

機械金属工業指導所

1 目的

近年, 高速度鋼の耐摩耗性向上に対する要望が高くなり, 超硬合金に匹敵する耐摩耗性が要求されるようになってきた. 本研究では, SKH51相当の水アトマイズ粉末にVCを添加した焼結材料を作製し, 高速度鋼の耐摩耗性に及ぼすVC添加の影響について検討した.

2 実験方法

SKH51相当の水アトマイズ粉末(三菱製鋼製:PX16)に10.0, 20.0mass%のVCを配合した. このときに密度の緻密化を促進する目的で天然黒鉛粉を0.9, 1.4mass%添加した.

混合は遊星型ボールミルにより, ステンレス鋼製容器を用いてアルゴン雰囲気中で10.8ks行った.

得られた混合粉を圧力588MPaで試験片(40×10×5mm)に成形した.

焼結は0.01Paの真空中で, 1513Kの温度で3.6ks保持し, その後炉冷とした.

焼入れは7Pa真空中で温度1473K, 2.7ks保持後, 窒素によるガス冷却とした.

耐摩耗性の評価は, 大越式迅速摩耗試験機(東京試験機製)を用いて, 無潤滑で相手材料をSCM415とし, 摩擦距離を400m一定として摩擦速度と最終荷重を変えて行った.

3 結果と考察

Fig. 1に最終荷重61.5Nの摩耗-速度特性曲線を示す. VC添加による耐摩耗性の改善はすべての速度領域で認められ, 特に高速度領域では低速度領域に比較して著しく改善されている. また最終荷重が異なる場合でも同様の改善結果が得られた. Fig. 1においてVC添加量が異なっても0.94m/sで最小の比摩耗量を示した. 一般にこの摩擦速度の前で摩耗形態が変わり, 低速度領域では酸化摩耗となり, 高速度領域ではアブレッシブ摩耗とな

る.

最終荷重が増加するにしたがって最終の比摩耗量を示す摩擦速度は低速度側に変位した.

摩耗痕断面のSEM観察の結果, VC添加量と関係なく, 高摩擦速度領域におけるすべての材料で塑性流動が観察された.

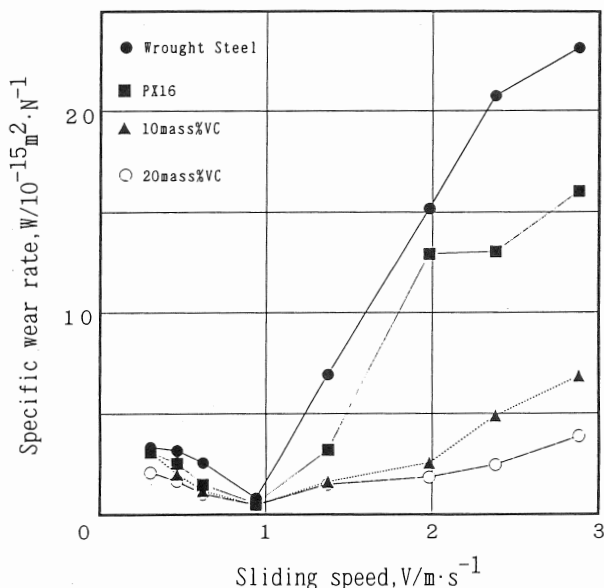


Fig.1 Relation between sliding speed and specific wear rate at final load of 61.5N.

4 結論

SKH51の耐摩耗性に及ぼすVC添加の影響を検討した結果を要約すると次のようになる.

1. VC添加による耐摩耗性改善はすべての摩擦速度および最終荷重で認められ, 特に高速度領域では著しい改善が認められた.
2. 摩擦-摩耗速度曲線において, 最終荷重が増加するにしたがって最小の比摩耗量を示す摩擦速度は低速度側に変位することが明らかになった.
3. 摩耗痕断面のSEM観察の結果, 高速度領域では摩擦熱による塑性流動が認められた.

50. 難削材の精密切削加工に関する研究

山中啓市, 稲葉輝彦, 後藤浩二

機械金属工業指導所

1 目的

最近, 一般の工業製品でも, 高品質の材料を用いて性能を向上させようと言う観点から, 従来の材料より高級な素材たとえばステンレス鋼やファインセラミックス, 各種高級鋳鉄, 複合材料などの新素材が使用されはじめています。しかし, これらの材料はいずれも優れた特性を持つ有用な材料であり, 高硬度なため, これを旋削加工することはきわめて困難である。また, 難削材材料はきびしい条件下で使用される部品に用いられることが多いので, 加工に際しても仕上面粗さや表面品位などに種々な要求が課せられることになる。従って, これらの要求を満足させながら, なおかつ高能率に微小切削加工するための基礎技術を確立することを目的とした。

2 実験方法

被削材は, 地元金物業界で, 刃物材料と利用されているマルテンサイト系ステンレス鋼 (SUS420J2) と, 金型に使用されている合金工具鋼 (SKD11) を焼入れ, 焼戻しにより, HRC54~55, HRC60~61の硬度とした $\phi 50 \times 60$ mm形状のものを用いた。工作機械は, 主軸に空気軸受を採用し, また最小設定単位を $0.1 \mu\text{m}$ とした超精密旋盤 (理研製鋼製: UPL-1) である。

工具は, 市販のcBN (立方晶窒化ほう素: 粒径 $5 \sim 7 \mu\text{m}$, 含有率 $60 \sim 70 \text{vol}\%$) を金属系バインダで焼結したものをを用いた。なお, 切削条件はTable 1に示す。

工具摩耗部の表面観察は走査電子顕微鏡を用い, 表面粗さは, サーフコム200A (東京精密製) を用いた。

また, 残留応力の測定にはX線応力測定機 (理学電機製) を用いた。

Table 1 Cutting Conditions.

Cutting speed	40~160m/min
Feed	$10 \mu\text{m}/\text{rev}$
Depth of cut	$10 \mu\text{m}$
Cutting method	Cylindrical dry cutting

3 結果と考察

Table 2は, 今回の微小切削加工における切削性能 (表面粗さ, 真円度) の結果を示す。

Table 2 Results of measurement

Tool	m/min	SKD11(μm)	SUS420J2(μm)
cBN (A)	40	Rmax0.41, Ra0.05	Rmax0.47, Ra0.07
	160	Rmax0.37, Ra0.05 Roundness:0.57	Rmax0.33, Ra0.05 Roundness:0.37
cBN (B)	40	Rmax0.32, Ra0.04	Rmax0.60, Ra0.06
	160	Rmax0.26, Ra0.03 Roundness:0.41	Rmax0.31, Ra0.04 Roundness:0.35
Diamond	160	Rmax0.056, Ra0.009	Roundness:0.09

なお, ダイヤモンド工具の場合, 快削黄銅 (BS) を同じ条件で切削したときの測定結果である。工具摩耗部の走査電子顕微鏡観察においては, 欠損などは生じていないが, cBNのA工具では前切れ刃近傍は付着物に覆われており, cBNのB工具では少なく, 切れ刃稜線にはシャープさが観察された。工具摩耗寿命は, 切削速度と工具ノーズ半径の違いに影響される。

被削材表層部の残留応力は, 熱処理後は引張残留応力であり, 切削加工すると, 圧縮残留応力に変わる。

4 結論

cBN工具を用いて, 高硬度材料を微小切削加工することにより, 次のことが得られた。

- ①最適な条件を選べば, 研削面に劣らぬきわめて規則正しい幾何学的形状の仕上面粗さが得られる。
- ②切削速度の違いにより, 工具逃げ面摩耗が影響される。
- ③切削速度による残留応力の違いを見出すことができなかった。

51. プラズマ浸炭による特産金物類の高品質化に関する研究

岡本善四郎, 永本正義, 後藤浩二, 山田和俊

機械金属工業指導所

1 目 的

プラズマ浸炭法はプラズマ放電域で炭素をイオン化させ処理品に衝突させて浸炭する方法であり, 従来のガス浸炭法に比べてクリーンで処理温度が低く, 短時間処理が可能であるなどのメリットがある。

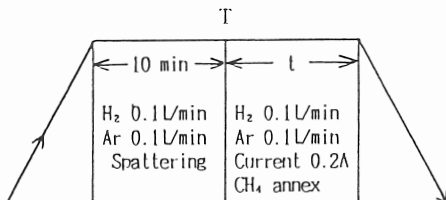
しかし, これら特徴ある技術を刃物, 工具などの金物製品に適応するにあたっては被処理品の形状や処理量, 処理品に対する適切な処理条件や処理された製品の実用的特性はいまだ十分把握されていないのが現状である。

本研究では特産金物類の高品質化を目的に, これら金物製品へのプラズマ浸炭の適用技術について検討を行った。

2 実 験

供試材はステンレス製の金物製品, すなわちSUS420J2製 剪定鋏(160mm L)ならびにSUS304製タッピンネジ (30mm L X 4mm φ) を対象にプラズマ浸炭処理を試みた。

処理時での品物のセット方法としては, 剪定鋏の場合, 1チャージ6本程度の処理品を互いに8~10mmの間隔で炉床に対して垂直にセットし, また, タッピンネジの場合では1チャージ30個程度の処理品を, 約4.5mmメッシュの金網に散けた状態でセットした。処理条件としては, Fig. 1に示すように炉内真空度が 5×10^{-2} Torrの状態です定の温度まで昇温させた後, H_2 : 0.1ℓ/min, Ar:



Heating Temperature: T (°C)	Heating Time: t (hr)	CH ₄ (cc/min)
900	1, 3, 5	80
950		
1000		

Fig.1 Schematic diagram of plasma carburizing process.

0.1ℓ/minの混合ガスを炉内に導入し, 試料表面の清浄化と温度の均一化を図るために10分間そのままの状態を保持した。その後, CH₄を80ml/min導入し, 所定の時間浸炭を行った。なお, その時の浸炭温度は900, 950, 1000°Cの3条件, 浸炭時間は1, 3, 5 hrとした。また, 浸炭後, 各浸炭処理温度から直接Arガス冷却を行い, 焼入れを行った。

以上の処理品に対して浸炭層の生成状態や表面状態, さらに処理した製品の实用耐久性などについて検討した。

3 結果と考察

各製品に対して, 浸炭温度が950~1050°C, 浸炭時間が1~5 hrの範囲でプラズマ浸炭を行った結果, いずれの処理条件においてもオーバーヒートなどで起こる表面の荒れなどは認められず均一な浸炭層が得られた。これは処理する際のセット方法や処理品の形状など, 処理条件によって異常放電が起きやすくなるが, 本実験条件のもとでは比較的安定なグロー放電が形成され, 浸炭が行われたものと考えられる。処理品の刃先部分の浸炭深さは処理温度が高く, 処理時間が長くなるほど厚くなるが, SUS304材に比べてSUS420J2材の方が浸炭層の層としての成長は大きかった。刃物製品や工具などに通常求められる浸炭層0.2~0.3mmの深さを得るには, SUS420J2製の剪定鋏の場合では1000°C, 1 hr処理を, また, SUS304製のタッピンネジの場合では1000°C, 3 hrの処理を必要とすることがわかった。实用試験の結果, SUS420J2製剪定鋏の場合では, 特に高温長時間処理において表面部に粗大塊状炭化物や網状炭化物が形成し, 刃こぼれなどを起こし, 切味耐久性の面で難点があった。

4 結 論

本研究で用いた金物製品に対してプラズマ浸炭処理を試みた結果, 材料やセット方法など今回の実験内では十分適応可能であることが見出された。しかし, 被処理品の強硬化や品質の高級化を図るためには, 組織調節としての炭化物の球状化や組織の微細化など, より広範囲な研究を進めて行く必要がある。

52. 複合めっきによる機能性向上に関する研究

西羅正芳, 園田 司, 山岸憲史

機械金属工業指導所

1 目 的

電子工業の発達により電気接点用のめっき皮膜は電導性が良く、接触抵抗が小さく、また耐摩耗性やはんだ付け性にも優れていることが必要である。

今回は、前年度¹⁾で作製した無電解Ni-Bめっき皮膜中に導電性が良く、潤滑特性を有する黒鉛粒子を共析させた複合めっき皮膜の電気的特性や潤滑特性などについて検討した。

2 実験方法

電気抵抗特性の測定は山崎式の接触抵抗測定機を用いた。接触端子については金端子では試料と点接触するため、複合めっき皮膜の測定には適していないのでグラファイト棒(直径0.9mm)を用いた。接触荷重は0~100gで試料表面を摺動させ、その時の接触電気抵抗(SQ値)を記録した。

めっき皮膜の摩擦係数は、試料の皮膜表面をアルミナ粉で研摩仕上げを行ってから測定した。測定条件は室温、湿度60%、垂直荷重200g、移動速度は100mm/minで500回の往復運動を行った。相手材には直径10mmの鋼球(SUJ2, HV805)を用いた。

3 結果と考察

無電解Ni-Bめっき皮膜の硬さは析出状態ではHV700~800と高い値を示すが、5wt%黒鉛の共析量ではおよそHV300にまで低下した。また、表面あらさは共析量が多いほど大きくなる傾向にあることがわかった。皮膜の接触抵抗は0.2~0.4ohmの低いSQ値を示した。

Fig. 1は500回往復摩擦したときの往復回数と動摩擦係数(μ_k)の変化をプロットしたものである。黒鉛を共析していないNi-B皮膜は数回の往復摩擦で μ_k 値は急激に上昇し、その変動幅も大きくなっていった。一方、5wt%の黒鉛を共析した皮膜は最初、少し高い μ_k 値を示すが数回の往復で $\mu_k=0.12$ となり500回の往復摩擦においても μ_k 値の変動幅はほとんど見られず、一定値のまま

であった。これは黒鉛を共析していないNi-B皮膜は硬いが皮膜の伸びが小さく、またもろいため数回の往復摩擦で表面が破壊され μ_k 値が大きくなる。しかし、数wt%の黒鉛を共析することにより摺動面に黒鉛粒子が現れ、低い μ_k 値を維持するものと思われる。

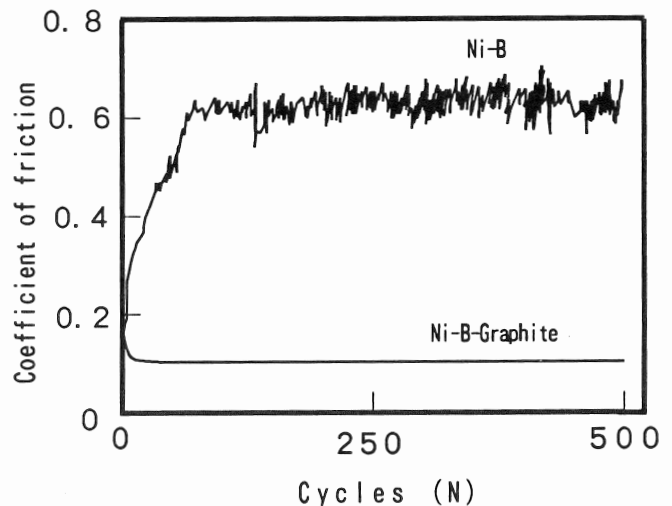


Fig. 1 Friction test.

4 結 論

無電解Ni-B-黒鉛複合めっき皮膜の物性について検討した結果、次のことがわかった。

- (1) 黒鉛の共析量が増加するにつれて皮膜の硬さは著しく低下し、5wt%の黒鉛共析量ではおよそHV300になった。
- (2) pH9のめっき浴から得られたNi-B-黒鉛複合めっき皮膜のSQ値は接触荷重100gの条件で、0.2~0.4ohmの低い値を示した。
- (3) 黒鉛を共析することにより、500回後の繰り返し摩擦においても低摩擦係数($\mu_k=0.1$)を維持することがわかった。

参 考 文 献

- 1)西羅正芳, 園田 司, 山岸憲史, 鷹野 修, 表面技術協会, 第83回講演要旨集, 179(1991).

5.3. 刃物工具類の品質評価に関する研究

永本正義, 稲葉輝彦, 柴原正文

機械金属工業指導所

1 目的

刃物工具業界では加工（固有技術）の高度化とともに品質に対する評価や管理技術を一体化した取り組みが今後の課題である。最近では品質、機能の面でも様々な工夫がされてきており、その多様な品質評価に対して簡便でしかも的確に品質特性を評価できる新しい方法と、そのための装置の開発が強く望まれている。

本研究は、従来の官能的な品質評価の方法から製品のもつ諸特性ごとの試験法を開発することにより品質評価の精度を高め、製品の品質や工程の改善さらに創意工夫に役立てることを目的とする。

本報では超硬チップ付き丸鋸におけるチップと母材との接合強度を評価するための強度試験法について検討した。

2 実験方法

2.1 従来法による荷重試験

まず、現在行っている接合強度試験法について実態調査を行った。試験はバネ式の簡易な荷重検出器を利用し、チップのほぼ中央部を機械的に母材からチップが剥がれるまで押し付け、その最大荷重を読み取る方式である。そこで、ろう付け工程を経て製品化した試料（直径180mm歯数32）を実地に試験し、試験データを分析した。

2.2 ロードセルによる接合強度試験

チップと母材のろう付け接合強度はFig. 1で示したロードセルによる荷重測定で行った。主な構成は市販の定格200kgのロードセル、シグナルコンディショナーやA/Dコンバータを基板に実装した専用のA/Dボードとデータ入出力ボード（㈱コンテック製）、それにパーソナルコンピュータである。

試験は先端を円形にしたテストバーを予めチップの上に置いた後、油圧シリンダを利用した負荷装置でロードセルを介してテストバーを押し下げ、チップを母材から強制的に剥す方式で行った。負荷速度は5mm/sである。

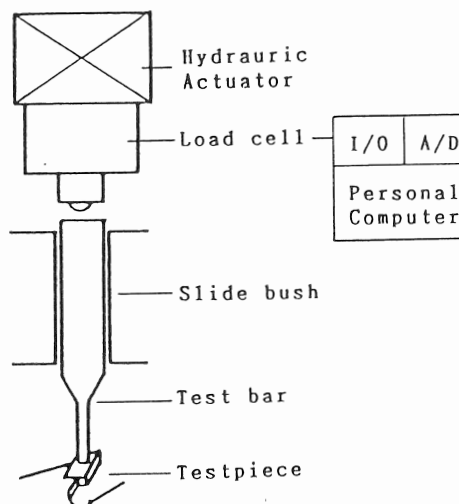


Fig.1 Test method of the brazing strength.

荷重の測定は負荷される直前にトリガーを動作させ、破壊が完了するまでの時間を設定し、データを収集した。そして、破壊までの荷重変化をパソコンに取り込んだ。

3 結果と考察

3.1 従来法試験

32個のチップ破断試験の結果、最小破断荷重 931N、最大1107N、標準偏差39Nと破断荷重のバラツキは比較的小さかった。しかし、本方法では機能的にデータ数を多くできないこと、試験の普遍性がないこと、さらに破壊過程が不明であることなどの問題点が見いだされた。

3.2 ロードセルによる接合荷重試験

ロードセルによる荷重測定ではテストバーの位置をチップの根元から先端部と種々変化させた時の破壊形態を時間-荷重曲線としてCRTに表示させた。その結果、いずれの破壊形態も三角波の形状で現われた。特に、ろう付け部に近いほど測定が安定した。このことから試験方法については今後ろう付け部に煎断作用が起こるような方式のテストバーの形状と位置ならびに試料の受け台を検討し、強度試験法の信頼性を高めていきたい。

54. 電子部品用めっき皮膜の物性に関する研究

園田 司, 西羅正芳, 山岸憲史

機械金属工業指導所

1 目 的

スズ-鉛合金めっきは、弱電・電子工業において電気・電子部品のはんだ付け性を向上させることを目的として使用されている。従来からホウフッ化物浴や有機スルホン酸浴のような強酸性のスズ-鉛合金めっき浴が、主に使用されているが、電子部品に使用されている絶縁材料に対し、素材の侵食、変色等の悪影響を及ぼすと言われている¹⁾。

一方、中性浴ではこのような問題は少なく、さらにめっき設備、装置に対しての腐食性や皮膚、衣類に対する傷害が少ない²⁾が、酸性浴に比べ工業的に使用されている例は少ない。この理由の一つとして、得られるめっき皮膜の物性に関する報告がなされていないことが考えられる。そこで、中性浴から得られるスズ-鉛合金めっき皮膜の硬さ、比電気抵抗、有機物含有量等について検討した。

2 実験方法

2.1 めっき浴

使用したスズ-鉛合金めっき浴は、硫酸スズ(II)、酢酸鉛、エチレンジアミン4酢酸、グルコン酸ナトリウムを基本浴とし、光沢添加剤として、p-アニスアルデヒド、ポリエチレングリコールおよびホルマリンを使用した。めっき条件は、浴温35℃、pH 8とした。

2.2 めっき皮膜の物性測定

めっき皮膜の硬さは、マイクロビッカース硬度計により測定した。皮膜の比電気抵抗は、ステンレス板から皮膜をはがし、4端子法により測定した。また、皮膜中の炭素含有量は、炭素分析装置により測定した。

3 結果と考察

Fig. 1に、スズ-鉛合金めっき皮膜中の炭素含有量およびその柔軟性に及ぼす鉛含有量の影響を示した。図中の数字はめっき浴中のSn/Pb比を、黒塗りプロットは折り曲げにより割れが発生した脆い皮膜を示す。これより、延性のある皮膜は、割れが発生した皮膜よりも鉛含有量が多く、炭素含有量が低下する傾向を示した。

一方、皮膜の比電気抵抗は、熔融金属よりもめっき皮膜の方が大きく、皮膜中の鉛含有量の増大に伴い、比電気抵抗が増大する傾向を示した。皮膜中の炭素含有量の分析結果から、めっき皮膜中には皮膜の光沢化に寄与する添加剤が吸蔵されていると考えられる。これより、熔融金属よりもめっき皮膜の方が大きな比電気抵抗を示す原因として、これらの不純物の影響が考えられる。

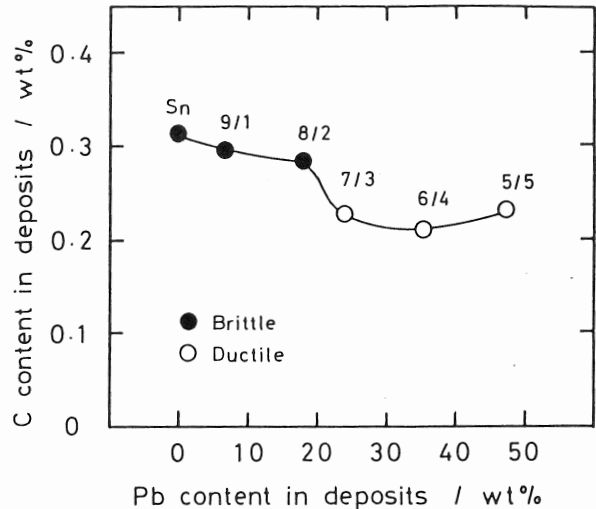


Fig.1 Effect of lead content in deposits on carbon content and ductility.

4 結 論

スズ-鉛合金めっき皮膜の物性について測定した結果、以下のことが明らかになった。

- (1) 折り曲げにより割れの発生しない延性のあるめっき皮膜は、割れが発生した脆い皮膜よりも鉛含有量は多く、炭素含有量は少ない。
- (2) めっき皮膜の比電気抵抗は、熔融金属よりも大きな値を示したが、これは皮膜中の不純物の影響によると考えられる。

参 考 文 献

- 1) 丸田正敏, 特公昭58-18996(1983).
- 2) 五十嵐周二, 実務表面技術, 24, 386(1977).

55. 加圧無電解めっき法の利用に関する研究

山岸憲史, 西羅正芳, 園田 司

機械金属工業指導所

1 目 的

無電解めっきによる膜形成技術は、蒸着やスパッタリング法と比較して、生産性、コスト面で優れ、さらには、複雑形状部への均一析出が可能であるなど、多くの利点がある。その中で、無電解Ni-W-Pめっき皮膜は、ファクシミリ、プリンターなどの感熱式記録用ヘッドに用いる薄膜抵抗体に適した優れた特性を示すことから注目されている¹⁾。しかし、このめっきは析出速度が遅く、特に高W含有めっき皮膜の析出条件ではそれが著しい。そこで、加圧めっき法を利用して、析出速度の改善を目的とするとともに、めっき皮膜に及ぼす加圧力、浴温の影響について検討した。

2 実 験

めっき浴は、クエン酸ナトリウムを錯化剤とした無電解Ni-Pめっき浴に、タングステン酸ナトリウムを添加したものであり、Table 1 に示す条件について実験を行った。加圧めっき法の手順は前回²⁾と同様である。

Table 1 Bath compositions and plating conditions.

NiSO ₄ ·6H ₂ O	5 - [20] - 100	(mol/m ³)
Na ₂ WO ₄ ·2H ₂ O	0 - [80] - 95	(mol/m ³)
NaH ₂ PO ₂ ·2H ₂ O	200	(mol/m ³)
Na-Cit.	10 - [100] - 300	(mol/m ³)
H ₂ BO ₃	300	(mol/m ³)
Pb(NO ₃) ₂	1.0	(ppm)
pH	6 - [8] - 10	
Bath Temp.	333 - 403	(K)
Pressure	+ 0 - 392	(kPa)

3 結果と考察

常圧めっき条件における、析出速度および皮膜組成に及ぼす浴条件の影響について検討した。その結果、Table 1 []内に示した条件において、W含有率は最高値：約17wt%を示した。また、この時の析出速度は約0.7nm/sと低い値を示した。

3.1 加圧力の影響

めっき浴温を363K一定とした場合、めっき時にかかる圧力の影響をFig. 1 に示す。加圧力の上昇に伴い、めっき皮膜中のW含有率は増加する傾向を示し、P含有率、析出速度は若干の減少する傾向がみられた。しかし、P含有率の減少はW含有率の増加に伴う相対的なもので、

Ni/P比としては、ほとんど変化がないといえる。

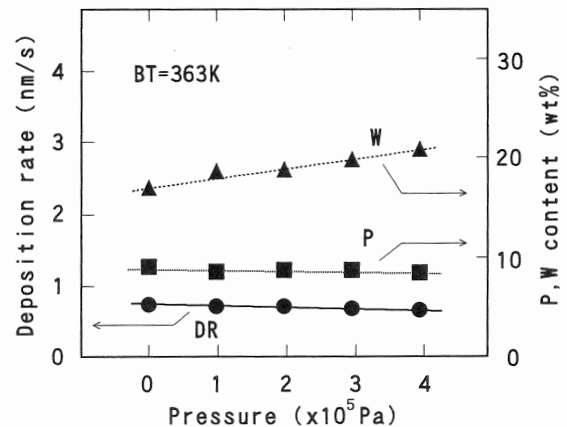


Fig. 1 Effect of pressure on P and W content and deposition rate.

3.2 浴温の影響

常圧下では、水は373Kで沸騰するが、圧力を加えることにより、それ以上の温度でめっきを行うことが可能となる。加圧力を+294kPa一定の条件で、めっき浴温の影響について調べた。その結果、浴温の上昇にともない、W含有率および析出速度は増加傾向を示した。今回の実験の最高浴温である403Kにおいて、めっき皮膜中にWは20.4wt%含有され、析出速度は1.6nm/sとなった。

4 結 論

- 1 加圧めっき法により、W含有率の増加、析出速度の改善が可能となり、薄膜抵抗体の性能および生産性向上につながる。
- 2 無電解Ni-W-PめっきにおけるWの共析反応は、まだ明かでない³⁾。今回の結果より、WとPの共析反応は異なり、圧力、温度の影響を受ける異なった反応過程を有することが予測される。

参 考 文 献

- 1) 澤井秀夫ら, 表面技術, 42, 888(1991).
- 2) 山岸憲史ら, 兵庫県立工業技術センター研究報告書, No. 1, 112(1991).
- 3) 逢坂哲彌ら, 金属表面技術, 32, 615(1981).

5.6. 染液測色による解析

仙崎俊明, 磯野禎三, 名倉繁行

繊維工業指導所

1 目的

平成元年度に実施した加速的技術開発支援事業（国委託研究）において研究開発した全自動染色システムを使用して、綿糸のチーズ染色技術の研究を継続して行ってきた。本年度は、その綿糸の染色中の染液濃度を試作開発した耐圧用石英ガラスセルを付設した分光光度計による染液測色を行った。その時の時々刻々の測色データを制御用コンピュータに取り込み、そのデータから染色経過時間ごとの吸光度を算出し、染料の繊維への吸着状態を正確に求めた。

2 実験方法

2.1 使用染料

市販の住友化学工業(株)製の中温染色用（50℃～60℃）反応性染料の3原色（Yellow, Red, Blue）を用いた。

2.2 染色方法

前回の研究報告¹⁾に掲載と同様の方法で行った。

2.3 使用繊維素材

前回の研究報告¹⁾に掲載と同じ繊維素材を使用した。

2.4 染色液測色装置

試作開発した耐圧用石英ガラスセルを付設した分光光度計から成る染色液測色装置の仕様・性能をTable 1に、その概略図をFig. 1に示す。

Table 1 Specification and efficiency

- ①Spectroscope: Double beam system
- ②Range of wave length: 190～1,100nm
- ③Spectro band: 2nm
- ④Mode: Absorbance, Concentration, Transmittance
- ⑤Scan speed: 2, 10, 100, 200, 400, 800, 1200, 2400nm/m
- ⑥Illuminant: Deuterium lamp, Iodine tungsten lamp
- ⑦Detector: Silicon photo diode
- ⑧Delivery of data: RS232C both direction delivery
- ⑨Flow cell: Fused quartz with temperature and pressure proof, Optical width; 1nm, 0.5nm

3 結果と考察

一定時間ごとの染色中の染液測色データを整理、解析

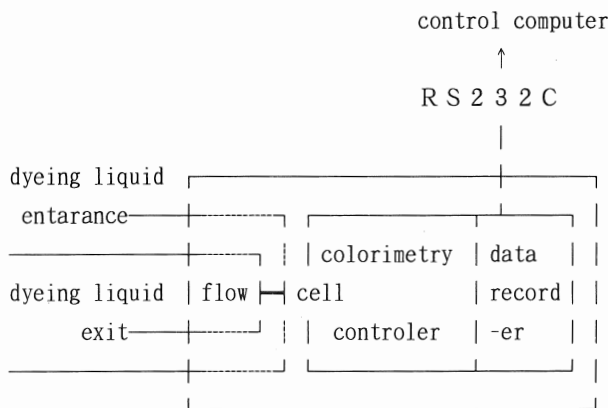


Fig.1 Colorimetry apparatus for dyeing.

し、その染色時間との対応から、反応性染料の綿繊維への吸収量（見掛けの染着量）の時間的推移を求めた。その結果、3原色（Yellow, Red, Blue）それぞれの染色15分後の吸収量は、約70%、35%、20%、染色33分後のそれは、約87%、60%、30%、染色63分後のそれは、約93%、84%、55%であった。染色63分後の吸収量は、各染料とも最大かつ平衡に達した量となった。これらより、Yellowはいわゆる染め足が大きく、染料のほとんどが繊維に吸着していることが分った。また、Redは染め足は遅いが、平衡吸着量はYellowにほぼ近いものとなり、Blueについては染め足も遅く、平衡吸着量もほぼ半分となっており、いわゆる硬い染料の部類に入ることが分った。

4 結論

染料の繊維への吸着状態を正確に求めることにより、各種染料の染め足の違い、平衡吸着量の違い等の性質が把握できるとともに、混合染色における基礎的データが収集できる。さらに、新繊維素材に対応した最適染色処方や均一染色処方の基礎的データが正確に収集でき、産地の高品質染色にも寄与できるものと考えられる。

参考文献

- 1) 仙崎他, 兵庫県立工業技術センター研究報告書, No. 1, 118(1991).

57. 織物試作

仙崎俊明, 磯野禎三, 名倉繁行

繊維工業指導所

1 目 的

差別化繊維製品, 新商品開発を目的とした絹繊維及び綿繊維に対する草木染染色技術について, 従来から継続して実施してきた¹⁻³⁾. その製品化の一貫として, 草木染による綿糸を用いた製品を試作し, 第29回全国繊維技術展に出品したので, その内容などについて報告する.

2 実験方法

2.1 染色試料

綿100%20番手単糸のむら糸を, 予め染着性向上のために, 綿糸の改質法であるカチオン化処理³⁾を行い, 草木染に供した.

2.2 使用した植物染料

採取してきたよもぎ, 市販されている紅花及び藍の3種類とした.

2.3 抽出及び染色方法

採取してきたよもぎについては, 前回の研究報告書³⁾と同じ方法にて行い, 媒染処理は鉄(硫酸第1鉄アンモン)による後媒染による方法をとった.

紅花については, 赤色素及び黄色素の2種類の色素による染色を行った. その方法についてはTable 1に示す.

藍染は, 古くからある染色であり, その方法も時代とともに多種多様となってきた. 今回は, Table 2に示すように藍すくもを使い, 小麦粉澱粉・酒・水酸化カルシウムを投入して醗酵させる, 速成醗酵建による方法で行った.

2.4 製織準備

製織準備段階では, 草木染されたたて糸(5色)を1本糊付け機による小麦澱粉糊付けを行い, サンプルワーパーを用いて整経した.

2.5 製織

岩間織機⁴⁾製の片側4丁杼(ドビー機付)織機で, 平組織, 綾組織を用いたストライプドビーに, 緯糸3色使いで織りあげた.

2.6 加工

織物組織の凹凸を利用した強弱のある起毛加工と柔軟

加工により外観変化に富む仕上加工を行った.

Table 1 Dyeing method by Safflower.

- ①Dipping in water for one-day.
- ②Wash-out pigment from safflower four times by each time new water.
- ③Mixing each extracts.
- ④-1 Yellow Pigment
Hank dyeing →Acid treatment→Washing →Soaping→Washing →Dehydration →Drying→Finish
- ④-2 Red Pigment
Safflower after extraction are dipped in alkali solution(pH 11) for half-day →Hank dyeing→Washing →Soaping →Washing →Dehydration →Drying→Finish.

Table.2 Dyeing method by Indigo.

- ①Dipping in alkali solution(pH 10~11).
- ②Addition;Wheat flour starch,Sake, Calcium hydroxide.
- ③Ferment on constant temperature(25~30°C) for two-days, then hank dyeing.
- ④Oxidation by washing
- ⑤Dehydration
- ⑥Drying
- ⑦Finish

参 考 文 献

- 1)仙崎他, 兵庫県立繊維工業指導所研究報告書, No. 25, 42(1988).
- 2)仙崎他, 兵庫県立工業技術センター繊維工業指導所研究報告書, No. 26, 25(1989).
- 3)仙崎他, 兵庫県立工業技術センター研究報告書, No. 1, 118(1991).

58. 繊維産業排水処理の推移と今後の問題点に関する研究

長谷川 博, 石川 齊, 瀬川芳孝

繊維工業指導所

1 目 的

播州織産地の排水は、染色工程の特徴から、BODが比較的low、pHが高い。このため、排水処理には硫酸第一鉄による凝集沈澱処理が主流を占めてきた。

しかし、近年、綿素材を扱うことが多くなった結果、硫化染料の使用量が減少し、反応性染料が多用されるようになり、排水のBODも高くなってきている。

そこで、排水の変化を調査するとともに現状設備の問題点を検討し、適切な排水処理管理技術の確立を図った。

2 実 験

2.1 試験水

播州地区の染色工場のうち、凝集沈澱処理と活性汚泥処理を併用している11社と共同排水処理場の曝気槽水を試験水とした。

2.2 試験

各試験水の水温、SV₃₀、MLSSおよびCODをJIS K 0102（工場排水試験法）により測定、さらに溶存酸素濃度（DO値）と酸素吸収速度も測定した。

3 結果と考察

3.1 排水処理の推移

1970年代、染色される素材は、綿、レーヨンが主体であり、これに使用される染料および助剤は、硫化染料、ナフトール染料や硫化ソーダ、リン酸ソーダであった。

したがって、染色排水は、COD、BOD、pHが高く、排水処理施設を設置してpH調整と凝集沈澱処理を行ってきた。

1980年代には、ポリエステル／綿混紡糸が主流となり、硫化染料、ナフトール染料に加え、反応性染料、分散染料が多用されるようになった。

また、好景気に伴い加工量が増え排水総量も増大した。そこで排水の総量規制やCOD規制、リン規制の強化に対処するため、凝集沈澱処理と活性汚泥処理の併用方式が導入された。

1990年代は、繊維素材が綿主体に変わり、排水成分の約90%が反応性染料排液になってきている。

また、リン削減に伴う使用薬剤の多様化、複雑化により、近年の排水はBODが高くなっている。このように排水の質が変わってきているが、現状は、凝集沈澱処理と活性汚泥処理を併用して、規制に合った適切な処理管理で対応していこうとしている。

3.2 今後の問題点と対策

共同排水処理場の活性汚泥設備は、曝気槽が9つある。各曝気槽の処理状態を把握するため、溶存酸素濃度（DO値）を測定した。

その結果、原排水の流入側から第1槽～第3槽までは、0.5～1.0mg/ℓと酸素濃度が低く、第4槽以降は、4.0～6.3mg/ℓと高いことがわかった。

また、汚泥の活性度を示す酸素吸収速度は、3槽が10.6mg/ℓhで4槽以降は小さく、BOD成分が充分処理されている。

このことから判断して汚泥の状態は良好であり、十分な活性力を有し、現状のBOD負荷量であれば、4槽以降の処理は不要であると推定できた。

さらに、水温やSV₃₀、MLSS、CODの測定結果から、濃厚排水と淡排水の切り替えの適正化、水質変動の平均化、凝集剤使用量の適正化、好気性酸化の最適環境維持などを図ることが今後の管理技術として必要であることがわかった。

また、当産地の排水処理設備は、長期の使用により老朽化がかなり進んでおり、補修や更新の時期にきている。

一方、国の施策の1つである地球環境問題から排水の着色度が規制されるのは必至であり、早急に脱色化問題を研究する必要があると考えられる。

4 結 論

排水処理技術に関する適切な分析、排水処理状態の評価・判定が排水処理の最適化につながり、処理工程のトラブルが解消できた。

また、排水処理の管理に対する認識が高まり、今後の排水処理対策の重要な指針とすることができた。

今後は、排水の脱色化研究に取り組み、より高度な排水処理技術の確立を図りたいと考えている。

5.9. 先染縞経糸の柄組角度が織物品質に及ぼす影響に関する研究

織田勝俊, 竹内茂樹

繊維工業指導所

1 目的

播州織先染織物の経糸準備工程において、その大半を占めるビーム染色後の一斉サイジング法にあっては、その際縞柄に応じて柄組（あぜ取り）を行う必要がある。

製織ビームに巻かれた経糸が傾斜または斜交して機上に仕掛けられるため、製織中の摩擦により経糸が損傷を受け、製織効率および織物品質の低下にもつながる。

そこで、製織後の経糸の品質評価を行い、経糸の柄組角度が織物品質に及ぼす影響を検討した。

2 実験方法

本研究では、経糸が織機ビームから織前までの傾斜または斜交する角度（以下振幅という）で柄組、製織するためつぎの条件で行った。

2.1 製織条件

- (1) 綿40番手単糸を用いて総経糸本数4950本、3色使いとし、ビーム染色、一斉サイジングにより織機ビームに巻取った。
- (2) 縞柄設計は3色の各糸数に応じて全幅総柄としあぜ取り作業を行った。
- (3) 経通しはドロッパー、綜統4枚、箆2本入とした。
- (4) 織機は岩間式普通有杼織機（ドビー機付）を用いた。
- (5) 組織は平織で緯密度は時間60本、70本、80本の3段階とし、実際は緯糸に2本と空織4本で製織し、経糸試料の取り出しを容易にした。

2.2 測定試験

柄組の振幅により区分した製織後の経糸を試験試料とし、強伸度試験、毛羽数測定試験、摩擦抱合力試験等を行い、製織前の各色におけるサイジング糸と比較、その劣化傾向について検討した。

3 結果と考察

各測定試験は3配色の染色糸およびサイジング糸と製織工程を経た経糸の柄組により振幅の大きさを6段階、0、15、30、50、75、100 mmから試料を取り出した。また、同時にそれぞれ色別、緯密度も区分し60種類の試料糸について測定した。Table 1は、それぞれの平均値結果を示す。

Table 1 Property of tested yarns.

	strength (g)	strain (%)	fluffy counts numbers/m				abrasion resistance level (max 10.0)	
			count of warp threads per inch					
			80 picks/inch		average			
			>1mm	>3mm	>1mm	>3mm		
dyeing yarn	217	4.2			638	36		
sizing yarn	282	3.3			495	33	1.7	
distance of transfer (mm)	0	276	3.6	582	30	470	32	4.0
	15	270	3.5	524	26	488	32	4.5
	30	266	3.4	525	35	508	34	4.0
	50	259	3.5	547	37	513	35	5.5
	75	255	3.3	566	36	526	36	5.0
	100	250	3.2	526	32	499	35	7.0
	average	263	3.4	535	32	501	34	5.2

表からも分るように強力試験では、サイジング糸を最高に、製織糸では柄組による振幅が大きいほど低下、伸度では染色糸が最高、製織糸はサイジング糸よりやや大きい。摩擦抱合力判定（3色平均；10段階で小さいほど良好）では、振幅の大きいほど悪く、また、短毛羽は振幅や緯密度の大きいほど多く、3mm以上の長毛羽は反対の傾向を示すことから、製織中の落毛羽に関係するものと考えられる。

以上のことから製織後の経糸品質は柄組による振幅や緯密度の大きさにより低下の傾向が見られ、さらに製織時の経糸切れなどを考慮すれば、柄組やその振り幅によって織物品質や製織効率に影響することが分る。

このことから産地においても、縞柄に適した経糸準備が必要であり、柄組による振幅の度合いや経糸色数などによる機仕掛け状態を把握し、一斉サイジング法およびビーム・ツ・ビーム法あるいは総法で部分整経を用いた縞柄組立による準備方法のいずれかの選択が大切である。

また、最も多い一斉サイジング法でも条件によってはサイジング後の柄組のための巻き返し法などを採用するなどして、経糸条件を良くし、製織効率や織物品質の確保向上に努めなければならないと考える。

60. 繊維の熱分析による評価

石川 齊, 瀬川芳孝, 長谷川 博

繊維工業指導所

1 目的

繊維の温度や熱による性質の変化を正確に測定し、繊維素材の性能評価をより高度化することが生産工程および品質を管理するうえで重要になる。そこで、熱分析装置を用いて、糸の熱による変化を数値で示し、品質評価指標として活用することを試みた。

2 実験方法

2.1 試料

繊維製品の素材には天然繊維や合成繊維およびこれらの混紡糸がよく用いられ、中でも綿とポリエステル繊維混紡糸の比率が高い。このことから、市販のポリエステル糸と綿糸を精練して不純物を除き標準試料とした。

2.2 測定

綿糸、ポリエステル糸を鉢で微粉細してアルミニウムの簡易密封容器中へ各種割合に秤量充填し、熱重量差熱同時測定装置（セイコー電子工業(株)製 TG/DTA 220）を用いて昇温速度 20°C/min.、室温から575°Cまでの熱分析を行った。

3 結果と考察

糸の基本的な熱特性は、大部分がその繊維素材種により決定される。綿糸、ポリエステル糸では明らかに熱による挙動が異なり、得られたTG/DTA曲線は形が違う。しかし、この熱挙動曲線の形は、同一試料でも試料量、試料の形状、測定の昇温速度、雰囲気ガスの種類と流量によっても変わり、試料に対する熱供給の遅れが原因となる。また、雰囲気ガスは、不活性ガス（窒素等）と酸素を含むガス（空気等）では、試料の劣化機構が異なり、燃焼および分解温度に大きな差異が生じた。試料の変移温度を特性の指標として用いる場合は、測定機名および測定条件を明記し、できる限り同一条件で測定することが必要である。測定条件を検討したなかで、TG%の時間微分曲線であるDTGは、測定条件による影響が少ないことから、簡易な成分の分析指標として有効であり、綿とポリエステル繊維の熱に対する性質の違いを利用して綿・

ポリエステル混紡糸の混紡率定量に活用した。

従来、糸の混紡率試験は化学分析で行われており、多量の試料を必要とすることから、その分析結果はマクロな評価となり局所的な混紡率の差を見出すことは難しい。

熱分析では、比較的少量の試料で測定できミクロな解析ができる。Fig. 1に綿、ポリエステル繊維の熱分析チャートを示す。

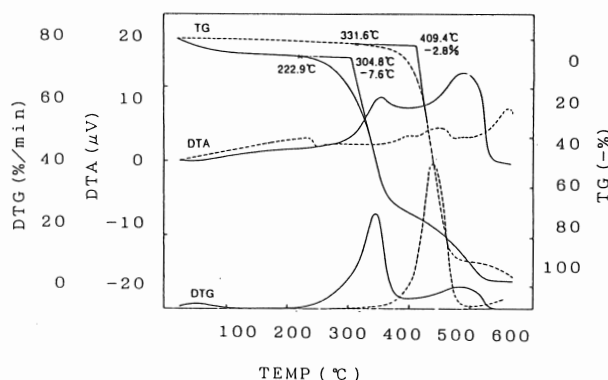


Fig. 1 TG/DTA curves of polyester(E) and cotton(C) — ; C ; E

ポリエステル糸は、256°C付近に融解および形態変化に基づく吸熱ピークがある。一方、綿糸はこの温度で熱分解による発熱はあるが熱量の変化を示すピークはない。重量減少速度の微分解析曲線(DTG)はポリエステルが高温側に綿が低温側に試料量に見合う高さのピークとなり、この山の高さから綿とポリエステルの混紡率が算出できた。実験で各種割合に混合した試料はよく一致し、市販の混紡糸(E/C 65/35, CVC 45/55)の化学分析で求めた値ともよく一致した。

4 結論

熱分析による混紡率の測定は、少量の試料で測定できるため、ミクロ的な混紡率が明確になる。この結果、多くの試料量を必要とするJIS法ではできなかった局所的な評価が可能となり、混紡率のバラツキからくる消費者クレームや染色クレームの究明にも充分活用できるものと考えられる。

61. ゼラチン処理による改質

瀬川芳孝, 石川 齊, 長谷川 博

繊維工業指導所

1 目 的

ゼラチン, コラーゲンなどの蛋白質は, 吸放湿性, 高弾性があり, これらを繊維に修飾することによって, 付加価値の高い機能性付与繊維を開発することができる。

しかし, 動物性繊維と植物性繊維のように分子構造の異なる繊維間を結合させることは, 非常に困難である。

そこで, 平成元年度, 2年度に樹脂加工の基礎的な検討を行ってきた中で, 架橋剤としてブロックイソシアネートを使用することにより, ゼラチン(可溶性コラーゲン)を繊維に併用処理して定着させる方法を見出した。

今回は, ゼラチンを定着させるための架橋剤の種類と濃度について試験し, ゼラチンの定着性改善を検討した。

2 実 験

2.1 試料糸および薬助剤

試料糸: ポリエステル100%糸, CVC(ポリエステル45/綿55)糸, 綿100%糸

架橋剤: エラストロンE-37, エラストロンF-29
エラストロンBN-08, エラストロンBN-11,
エラストロンMF-9(第一工業製薬㈱)

蛋白質: 精製ゼラチン

2.2 加工方法

各架橋剤の0.25, 0.5, 1.0wt%濃度とゼラチン2.5wt%を混合した調整液に各試料糸約0.1gを浸漬処理し, 脱水, 乾燥した。

熱処理は, 105°Cで10分行った。

2.3 定着率の測定

加工後, 熱水, 石鹼水および温水で順次充分洗浄して未定着分を除去し, 重量測定から定着率を算出した。

3 結果と考察

従来から繊維加工に使用されているグリオキザール系樹脂は, 加工後に3~4%付着している。しかし, その後の水洗や洗濯によってその約半分の樹脂が脱落し, 定着率は, 約50%である。このことから, 今回のゼラチンと架橋剤の定着率も50%以上を良好と判断した。

架橋剤の濃度による定着率の変化は, 各架橋剤とも濃度に影響されない結果となった。したがって, 架橋剤の濃度の最も低い0.25wt%溶液で実験した値をTable 1に示した。

Table 1 Effects of cross linking agents on fixing of gelatin.

	Polyester 100%	Polyester45% Cotton55%	Cotton 100%
E-37	63 (%)	73 (%)	55 (%)
F-29	25	36	36
BN-08	10	12	31
BN-11	81	84	67
MF-9	52	56	85

この結果, エラストロンE-37, BN-11, MF-9が高い定着率となった。この中で, BN-11は, ポリエステル糸に対して, MF-9は, 綿糸に対してそれぞれ高い効果があった。

また, この処理糸をフーリエ変換赤外分光光度計を用いて分析, 樹脂の定着が確認できた。

しかし, 定着樹脂量のうち架橋剤とゼラチンの比率, 結合構造については未解析であり, 今後検討したい。

4 結 論

少量の架橋剤を併用することにより, ゼラチンは, ポリエステル糸や綿糸と結合することから, 特に, ポリエステル糸の吸湿性が良くなり, ポリエステル織物は勿論のことポリエステル/綿混紡織物や綿織物の織物特性が改善され, 高付加価値化織物の開発や皮革産業廃棄物の再利用が期待できる。

今後は, 定着樹脂中のゼラチンの比率を解析するとともに, ゼラチン加工による機能性織物としての実用化研究を行っていきたいと考えている。

6.2. 先染織物製品イメージの表現方法に関する研究

太田健一, 小紫和彦, 佐伯光哉

繊維工業指導所

1 目 的

織物は平面的な形状として生産されることから、織物企画設計工程における織物デザインイメージの確認は、平面的なデザイン画で十分行うことができる。しかし、織物企画を織物生産の範囲からさらに織物を用いた製品にまで拡大すると、織物表面パターンの2次元平面を3次元空間に表示する必要が生じてくる。例えば、テキスタイルデザインをインテリアデザインに応用した場合のインテリア製品イメージの確認、および、視覚的に織物風合いを説明することを目的としたテキスタイルデザインの動的変形の予測などである。

そのため、織物デザインが物体表面を覆う場合と、織物の風合いをその力学的な変形の様子で説明することを目的として、織物デザインの動的変形を予測し視覚的な映像として表現する場合とについて検討した。

2 実 験

2.1 先染織物製品イメージ

織物デザインが物体表面を覆う場合では、3次元CGで用いられているソリッド・モデルに対するテクスチャ・マッピング技法を応用した。これは、物体の3次元形状と、その環境および視点と物体表面テクスチャを設定することによって、レイ・トレース、スムーズ・シェイディングおよびマッピングを演算し、CG画像として表示するものである。この方法を応用して、織物デザイン画像を用いた椅子の製品イメージを予測した。

2.2 織物デザインの動的変形

織物デザインの動的変形は、バネによって連結された質点系の運動に置き換えて考えた。はじめに、織物デザイン平面を、単位長さの辺を持つ正方格子に分割する。各格子点は、一つの正方格子に相当する織物の質量を持つ質点とし、各辺は、縦・横それぞれ織物の引っ張り弾性に相当するバネ弾性を持ち質量を持たないバネとする。さらに、各対角線を、各辺と同様に織物の対角方向の引っ張り弾性に相当するバネ弾性を持ち質量を持たないバネとして、全てのバネは、質点を屈曲点としバネの長さ

を半径とした曲げ弾性を持つものと仮定する。このような系に、重力のような加速度を加え、各質点の変位を求める。ただし、ここでは織物デザインを想定していることから、質点が織物平面を突き抜けることを防ぐための衝突の式と、変形において摩擦熱となる非平衡エネルギーの考え方を導入した。

3 結果と考察

先染織物製品イメージは、織物デザインと簡単な物体形状を用いることによって、おおよその製品イメージを確認することができた。さらに、曲面を持つ物体を織物で覆う場合に生じるしわなどを含めた複雑な形状も表現する場合は、実在する物体の3次元形状を測定し、これによって得た物体形状に対する処理を行うことによって、製品イメージをより詳しく予測することもできると考えられる。

つぎに、織物デザインの動的変形を扱う場合では、織物デザインを、3次元空間に無重力で浮遊させた状態と仮想し、これを初期状態として、織物デザイン上部中央付近の一点を固定しておき重力加速度のみを作用させたときの動的変形を色彩画像に復元した。織物デザインの動的変形を、簡単な質点系の運動に置き換えて表示することによって、静的平面画像では表現できない視覚的な説明を可能としたが、ここでは、処理時間の短縮のため一部の演算を除いている。例えば、織物面の接触およびその摩擦問題、横風を受けたときのように面に作用する力などを質点に作用する加速度として扱っていること、拘束条件の簡素化などである。また、アフィン変換の代表座標値として、変換対象エリアの平均値を採用しており、この演算にも均等知覚色空間を用いることが望ましく、この演算の簡素化も必要と思われる。

4 結 言

先染織物製品イメージについて、織物が物体表面を覆う場合と、風合いを力学的な変形の様子で説明する場合の表現方法を確立した。

63. スチレン-メタクリル酸の共重合

磯野禎三, 仙崎俊明, 石川 齊, 瀬川芳孝, 中野恵之

繊維工業指導所

1 目 的

綿製品の風合・物性などの向上を目的として、綿糸加工技術の開発を行っている。

本年度は、平成2年度に開発を行った簡易な連続式重合試験装置を使用し、染色工程における綿糸用加工剤としての可能性があるスチレン-メタクリル酸共重合物について、重合条件と重合率および重合物の性質との関係を明らかにした。

2 実験方法

2.1 重合装置

連続式重合装置は、モノマー溶液用と開始剤溶液用の2個のポンプと混合用のスタチックミキサーおよび補助重合管からなっており、スタチックミキサーと補助重合管は温調のために恒温油槽中にセットされている。ポンプは、ヘッドを2個装備しているジーエルサイエンス(株)製PUD-24型プランジャヤーポンプを同相送りに改造したものを、スタチックミキサーは(株)ノリタケカンパニー製T3-27型を、重合補助管は5/16inchのステンレスパイプを使用している。

2.2 モノマー、開始剤および溶媒

スチレンおよびメタクリル酸は半井化学薬品(株)製のものを使用した。開始剤としては、和光純薬工業(株)製アゾビスイソブチルニトリルを使用した。キシダ化学(株)製の試薬特級エタノールを重合溶媒として用いた。これらの試薬は、市販品を精製せずに使用した。

2.3 重合

スチレンの濃度は0.2mol/l、メタクリル酸の濃度は0.8mol/lで、開始剤濃度は 5×10^{-3} mol/Lで重合を行った。

重合物は、石油ベンジンで沈澱させ、1G4のグラスフィルターで濾過し乾燥させた。

2.4 分析

重合物は、(株)島津製作所製高速液体クロマトグラフLC3A型を用いてGPC測定を行った。

3 結果と考察

80~110°Cで流速および重合補助管長を変化させて重合時間と重合率の関係を測定した。

その結果、80~90°Cにおいては、ほとんど重合しなかった。100°Cおよび110°Cにおける、時間と重合率の関係をFig. 1に示す。

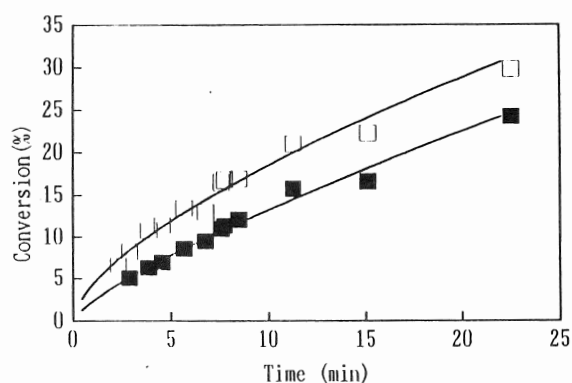


Fig. 1 Conversion Curve

■: 100°C ++: 110°C

100°C, 110°C共に、重合時間の増加とともに重合率は増加するが、15%以上の重合率では重合速度の低下が見られる。今回の実験範囲での最長時間である23分での重合率は、100°Cでは24%、110°Cでは30%であった。15%以上の重合速度の低下は、開始剤、モノマー濃度の低下と、流速の低下による混合速度の低下の影響が考えられる。

重合物の数平均分子量は、100°Cでは3800、110°Cで3000であり、温度が高くなることにより小さくなった。分子量の分散は、どちらの場合も1.2と温度の影響を受けず一定であった。

4 結 語

連続式重合装置を用いた、エタノール中でのスチレン-メタクリル酸の共重合について検討した結果、100°Cでは24%、110°Cでは30%の重合率が得られた。分子量は3000~3800と低かった。

今後、重合度と重合率の高い条件を求めるために、開始剤濃度と重合温度などについて検討を行う予定である。

6.4. 繊維製品の色彩調和と色彩効果に関する研究

古谷 稔, 磯野禎三, 中野恵之, 仙崎俊明

繊維工業指導所

1 目的

デザイナーの勘と経験に頼っていた繊維製品の配色シミュレーションの合理化を図るため、パーソナルコンピュータを用いたテキスタイルデザインの作成方法の開発と配色シミュレーション方法について研究を実施した。

2 実験方法

2.1 実験に用いた装置

パーソナルコンピュータ	PC-9801RX
モニタ	PC-KD882
フルカラーメモリ	スーパーフレーム2
プリンタ	PC-PR801
グラフィックツール	2Dペインティングツール

2.2 繊維製品のデザインを作成する方法

パーソナルコンピュータとグラフィックツールを用いて繊維製品のデザインを作成する方法について検討した。

2.3 配色シミュレーション技術

パーソナルコンピュータで配色シミュレーションを行うため、パーソナルコンピュータの画像データの互換性、およびグラフィックツールの特徴について検討した。

2.4 配色の調和

配色シミュレーションについて、ムーン&スペンサーの色彩調和理論の”色相に関する調和秩序”を用いたテキスタイルデザインの配色作成と、配色の色彩効果について検討した。

3 結果と考察

3.1 繊維製品のデザインを作成する方法

パーソナルコンピュータを用いた簡易なテキスタイルデザインパターンを作成方法と陰影のあるリアルな画像との合成方法を開発した。

3.2 配色シミュレーション技術

パーソナルコンピュータで16色(4096色中)モードの画像をVRAM(ビデオラム)上に残しグラフィックツールを終了することで、特徴の異なるデザインツールのデータの互換性を確保した。

この結果、16色モードで作成したデザインをフルカラー表現でき、かつ合理的で微妙な配色シミュレーションを可能にした。

3.3 配色の調和と評価

基準点0度から±36度, ±72度, ±108度, ±144度, 180度の色相変換を行い, 変化の大きい配色例を得た。

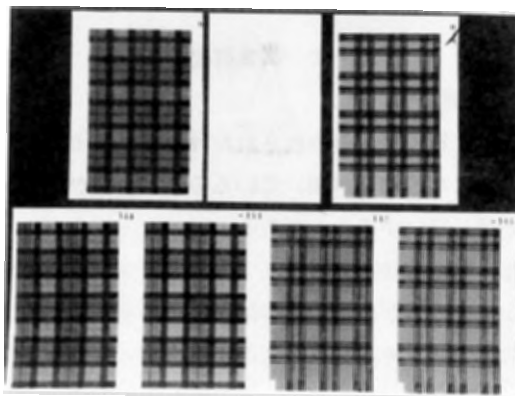


Fig.1 Color Simulation of Textile Design.

4 結論

以上のように、テキスタイルパターンの作成方法を開発し、これにより作成したテキスタイルパターンを用いて配色シミュレーションや画像合成が可能な、パーソナルコンピュータ型簡易デザインシステムを構築した。

この結果、勘と経験に頼っていた上に作業時間がかかっていた配色シミュレーションが、簡単・迅速かつ豊富な配色パターンをビジュアル化できた。

したがって、パーソナルコンピュータを用いることで、豊富なデザインの中から吟味されたテキスタイルデザインの作成と、高感性的な商品企画が期待できる。

さらに、他のデザイン分野と連動した配色シミュレーションへの応用も可能である。

参考文献

1) 納谷嘉信, “色彩科学ハンドブック”, 東京大学出版会, (1980), p. 579.

65. 靴下のリンクング工程の自動化に関する基礎研究

小紫和彦, 太田健一, 佐伯光哉, 島津忠司*¹, 坂本豊和*², 北川洋一*²

繊維工業指導所, *1 生産技術部, *2 電子部

1 目的

靴下の生産工程において, 靴下編機の高度化により柄出し, 抜き, 返しなどは自動化が進んでいるが, 先縫工程は依然として手作業で内職に依存している. そこで, 先縫工程のうち高級品に多く用いられているリンクングの自動化は遅れているので調査研究を行い, 自動化についての可能性を検討した.

2 調査研究

2.1 先縫について

靴下の先縫とは, 編み放された靴下はFig. 1のように爪先の上になる部分が開いているので, 何らかの方法によって閉じ縫いすることである.

現在, 先縫方法としてはリンクングマシン方式とロッソーマシン方式がある. 前者はFig. 2に示す若干大きな編目であるリンクングコースの編目を拾って縫う方法である. 後者はリンクングコースの変わりに数コースを細かい糸で編目を作り, 編目に関係なく縫う方法であるが, 細かい糸の編目と靴下自体の編目の双方を縫う必要があるため, 縫い目が大きくなり高級品には敬遠されている.

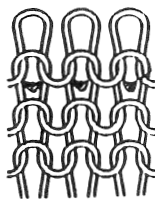


Fig. 1 View of socks. Fig. 2 Linking course.

生産効率はリンクングが40足/時間, ロッソーが150足/時間であり高級品以外はロッソーが主流となっていて, 一般消費者においてもリンクングとロッソーの相違を識別出来ないのが実態である. しかし, ハイゲージの紳士用ビジネス靴下を主体にリンクング方式は不可決であり, 自動化への業界の要望は非常に強い.

2.2 自動化について

リンクング方式の自動化を図るには, 自動化の対象は

編目刺しにつけるが, 靴下編機で生産された靴下はニット特性からハンドリングが非常に困難と考えられる. そこで, 靴下編機でリンクング工程の補助となる針金, センサーに反応する特殊糸などを挿入することが必要である.

なお, 編目刺しの目落ちを確認する装置は光センサーを応用して簡単に開発可能と考え, 現場作業者の反応を調査した結果は良くなかった.

靴下編機から外した靴下を再度編目刺しするのも問題があり, 編機でリンクングする方法を検討した. その結果, 編機のシリンダー周りには編成用カムなどが複雑に存在するので, これらの機能対応が必要となり, 不可能と考えられた. また, 開発されつつあるマイクロマシンなどの応用も検討する必要があると考えられる.

消費者の意識レベルからして, ロッソーマシンの改良によりリンクングマシンに近いものを作り出す方法を検討した方が良いかも知れない.

2.3 編目の認識方法について

現状のリンクング方式を自動化する方法が早期解決と考え, 補助となる針金, 特殊糸などを挿入する場合も編目の認識は不可欠であり, その認識方法について検討した.

靴下の多くは先染であるため反射画像よりも透過画像を採用した方が良く, 画像認識処理も容易である. Fig. 3に入力透過画像とFig. 4に簡単な画像処理結果を示す. 処理画像の円形状の箇所が編目となる.

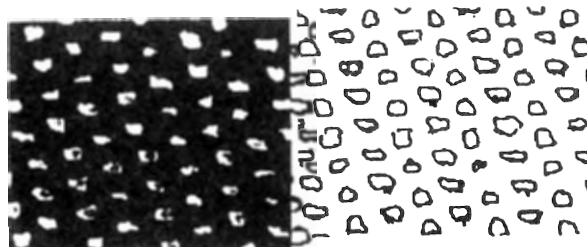


Fig. 3 Image of input. Fig. 3 Image of treatment.

3 まとめ

自動化の実用化については業界, 自動化機器メーカーなどのプロジェクトで研究する必要がある.

6.6. 針穴の形状と強度

桑田 実, 佐伯 靖, 水谷茂章

皮革工業指導所

1 目 的

皮革二次製品の中でも、量産品は製造コストの面からその生産基地がアジア諸国へ移行している。したがって、国内生産が可能な条件としては、高級品の多品種少量生産、また納期の短縮をクリアーすることが必要である。そこで本研究では、高品位の二次製品に求められる縫製の良否に関する情報を得ることを目的として、製革方法（準備工程）の異なる革の性質について検討した。

2 実験方法

2.1 試料

北米産塩蔵成牛皮から、以下のように準備工程の条件を変化させた甲革を製造し、本実験に使用した。

- (1) 甲革の一般的な処方（コントロール）
- (2) 本水漬を省略
- (3) 脱毛石灰漬時の水硫化ソーダ添加を省略
- (4) 再石灰漬け処理
- (5) 脱灰・酵解時の酵解剤を増量（3倍）

2.2 試験方法

2.2.1 各種革の化学成分および物性の測定

化学分析および機械的性質は、JIS K6550 により測定した。銀面割れ試験は、JIS K6548により測定した。剛軟度は剛軟度試験機（GURLEY'S STIFFNESS TESTER TOYOS EIKI）により測定した。

2.2.2 各種革へのミシン針による貫通

工業用ミシン（DY-349 MITUBISHI ELECTRIC）を用い、10cm×10cmの試料革に銀面および肉面側から二種類の縫製針（菱針 DP×5 #21, ヘラ針 DP-F22 #21）で、腹から背にかけて、針目数14/3cmでミシン掛けを行った。

2.2.3 SEMによる各種革の針穴の観察

ミシン掛けを行った針穴部分の試料 2mm×10mmをアルミ台上に固定し、金コーティングを行った後、革の針穴の形状を銀面側からSEM（日立S-405形 日製産業㈱）を用い、加速電圧15kV、倍率30倍、角度0°で観察した。

2.2.4 マイクロスコープによる各種革の針穴の観察
革の針穴の形状を銀面側からマイクロスコープ（MS-603型 MORITEX）を用い、倍率50倍、角度0°で観察した。

3 結果と考察

準備工程の各条件を変化させた甲革の試験結果について検討したところ、革の化学的・機械的性質については、顕著な差異は認められなかった。一方、革のSEM およびマイクロスコープによる観察から、ミシン縫製によるそれぞれの針穴の形状は、以下の様な差異が認められた。

- (1) いずれの革の場合も、針の種類（菱針、ヘラ針）によって針穴の形状が異なることが認められた。（Fig. 1）
- (2) 水漬あるいは脱毛石灰漬の不十分な革の針穴は狭く、再石灰漬処理、脱灰・酵解時の酵解剤添加量の多い革の針穴は広がる傾向が見られた。
- (3) 革の針穴の大きさは、銀面側から貫通した場合、針径の約 1.4倍から 2.0倍、肉面側から貫通した場合は約 2.0倍であった。

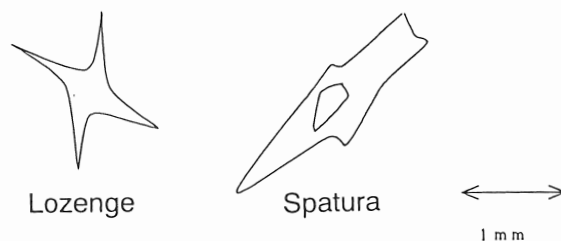


Fig. 1 Pattern of needle hole on the control leather.

4 結 論

甲革製造の準備工程の各条件が異なると、革の針穴の形状に若干の違いが認められた。また、針穴の形状により針種の識別が可能であることが判った。今後、化学的・機械的性質の大きく異なる袋物・衣料用革に対して検討する必要がある。

67. 不溶性コラーゲンへのメタクリル酸メチルの無触媒グラフト共重合

〔I〕 エポキシ試薬によるコラーゲンの修飾効果

岸部正行, 原田 修, 松下 啓, 中川和治, 桑田 実, 佐伯 靖, 有馬純治, 水谷茂章, 杉田正見

皮革工業指導所

1 目 的

製革企業から大量に産出されている床皮は、主に革素材に利用されているが、さらに付加価値の高いものに利用する技術が強く望まれている。床皮から得られるコラーゲンは、本来、1)吸放湿性に富む、2)高弾性・高靱性である、3)難燃性である、4)生分解性であるなど汎用合成高分子にはみられないユニークな機能を有しているので、合成高分子との組み合わせによる複合材料の応用が試みられている。しかし、現状では、複合材料の素材として使用するには加工性、マトリックス高分子への分散性、耐熱性などに問題があり皮蛋白質の優れた機能が十分に発揮されているとはいえない。

そこで本研究では、コラーゲンの複合材料への応用を図るためにコラーゲンへのメタクリル酸メチルの無触媒グラフト共重合について検討した。

2 実験方法

2.1 試料

不溶性コラーゲンとしてアセトン脱脂されたハイドパウダー (HP 16メッシュ 通過分) を用いた。メタクリル酸メチル (MMA)、n-ブチルグリシジルエーテル (BGE) は常法により精製し、減圧蒸留したものを用いた。

2.2 グラフト共重合

丸底付き重合管 (内容積:50mL) にHP 0.5g, 水 10mL, 1/10N酢酸 1mL, BGE 0.1mLの順にとり20°Cで24時間保持した。次いでMMA 1mLを添加し凍結 脱気, 融解を繰り返した後に減圧下で封管した。これを50°Cの恒温水槽中で振とうさせながら重合を行なった。得られた重合混合物を多量のメタノールに投入しグラフト共重合体を回収した。グラフト共重合体から単重合体の単離はアセトンを溶剤とするソックスレー抽出 (24時間) によって行なった。

グラフト鎖の単離はグラフト共重合体中のコラーゲンを6N塩酸/氷酢酸で加水分解して行なった。

2.3 測定

グラフト鎖の分子量はGPCによって求めた。

3 結果と考察

BGE の存在しない系では24時間の重合時間の経過後も重合は観察されなかった。一方、BGEの存在する系ではなんら重合開始剤を用いていないにも拘らず約15分ほどの誘導期間経過後重合が開始し、速やかに重合が進行した (Fig. 1)。重合溶媒中の水をエタノールで置換するにつれて重合率は低下し、重合系から水を完全に除去すると重合は観察されず、いわゆる無触媒重合の挙動を示した。重合初期ではHP内での重合が主体であり、重合時間の延長と共にHP外での重合が進行することが観察された。HP外で生成された重合体から6N塩酸/氷酢酸で加水分解によって単離した枝ポリマーはニンヒドリン呈色反応を示した。このことからHP外で生成された重合体は重合溶剤として用いた酢酸に溶解したコラーゲンのグラフト共重合体と考えられる。

アセトンによるソックスレー抽出の結果およびグラフト鎖の分子量から、本グラフト共重合法は従来の重合開始剤や紫外線的作用による方法に比べてグラフト鎖の数が多く、かつグラフト効率の高いグラフト共重合体が得られることが分かった。

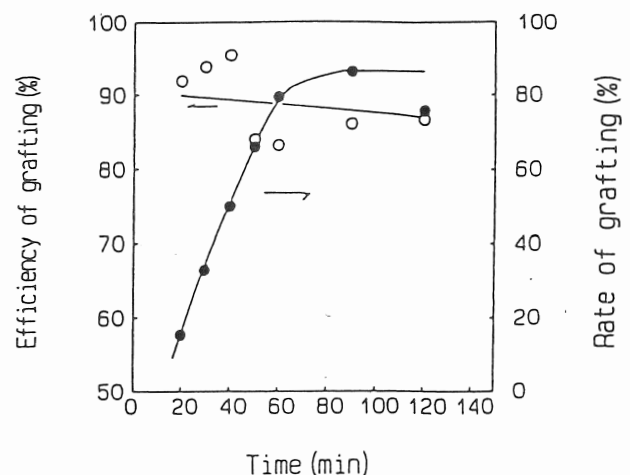


Fig.1 Polymerization of MMA in the presence of the modified collagen.

68. 皮革製造工程の要因と革の官能特性に関する研究

志方 徹, 松下 啓, 水谷茂章

皮革工業指導所

1 目 的

革素材の高品位化には、染色堅ろう性や耐水性など機能的な向上と手触り、柔軟さ、温かさなど視覚や触感で評価される官能的な向上という両面がある。その中で革の風合い特性（柔軟性、腰・弾力性、膨らみ、ぬめり感など）の向上は革素材としての商品価値に大きく影響する重要な要素である。そこで、本研究では、風合い特性の中でも特に重要である柔軟性を取り上げ、これに大きく影響を与えるとされている加脂条件との関係について検討した。

2 実験方法

供試革は袋物用革として調製されたクロム鞣革を用いた。この供試革を一定の処方で行った後、水絞り、セッター、空干し、味とり、ステーキング、トグル張り乾燥を施した。加脂は（1）再鞣時に施す2%の前加脂の有無および（2）本加脂を1～10%と変量した。なお、加脂革は一対比較法（5段階評価）で柔軟性、腰・弾力性、膨らみおよびぬめり感について風合い検査を行うとともに、ガーレ法による剛軟度、10%伸びによる繰返し応力-ひずみも測定し、これらの機械的特性と風

合い検査の関連性を検討した。

3 結果と考察

風合い特性および機械的性質の結果をTable 1に示す。なお、風合い評価値は距離尺度で表わした。柔軟性は加脂剤添加量が多いほど柔軟であった。また、再鞣に2%の加脂を施した場合も、加脂剤が多いほど柔軟であった。前加脂の有無によるグループ間の比較では、前加脂を施さなかったグループの方が風合い検査では柔軟性に劣る結果を示した。しかし、機械的性質の評価では柔軟な結果を示した。腰・弾力性は前加脂の有無に関係なく柔軟性とは全く逆の評価となり、柔らかい革は腰・弾力性が低く評価された。また、膨らみやぬめり感についても柔軟性程ではないが、かなり影響を及ぼすことを認めた。

4 結 論

加脂量および加脂方法などが革の官能特性に及ぼす影響を明らかにすることができた。また、風合い評価と機械的性質に良好な相関性があることを認めた。

Table 1 Results of sensory test and mechanical properties

Sample No.	Fatliquor condition		Sensory test *1			Mechanical properties			
	(1)	(2)	Softness	Firmness	Fullness	Stiffness ($\times 10^7$ Pa)	U * 2 ($\times 10^2$ J/cm ³)	10% modulus (kgf/mm ²)	Hysteresis index
1	0%	0%	-1.03	0.91	-0.46	1.17	1.06	0.30	0.57
2	0%	1%	-0.37	0.03	0.31	0.78	0.80	0.23	0.50
3	0%	5%	0.83	-0.80	-0.31	1.00	0.64	0.18	0.64
4	0%	10%	0.91	-0.74	-0.29	0.90	0.47	0.12	0.67
5	2%	1%	-0.60	0.51	0.43	0.83	0.58	0.17	0.58
6	2%	5%	-0.06	0.14	0.17	0.79	0.47	0.13	0.63
7	2%	10%	0.31	-0.06	0.14	0.75	0.36	0.10	0.63

*1 Class(+2) expresses excellent and Class(-2) expresses poor.

*2 U: Energy input to 10% elongation

69. プラズマ処理による仕上塗膜の改質に関する研究

安藤博美, 原田 修, 水谷茂章

皮革工業指導所

1 目 的

近年, 皮革の仕上塗膜は薄膜で耐久性が要求されている。一方, ポリマーフィルム表面の改質にプラズマ処理を応用した研究が報告されている¹⁾。そこで, この研究は仕上塗膜にプラズマ処理を行うことにより, 塗膜表面の化学的改質を行い, 仕上塗膜の薄膜化および機能化を図ることを目的とした。本実験では, 主成分の異なる市販の皮革用水性合成樹脂系バインダー (以下, バインダーと略記する) フィルムを用いて, プラズマ処理の影響について検討を行った。

2 実験方法

2.1 試料

供試バインダーは①ポリエチルアクリレート系 (PEA系: 1種類), ②ポリブチルアクリレート系 (PBA系: 1種類), ③ PEAとPBAの共重合物 (1種類), ④ポリウレタン系 (PUR系: 2種類) の5種類である。

2.2 プラズマ処理

低温プラズマ処理装置 (サムコインターナショナル研究所製 PD-10S) を使用した。

2.3 分析および測定

フィルム表面の分析はフーリエ変換赤外分光光度計 (バイオラッド社製 FTS-40) に赤外全反射吸収スペクトル測定装置 (KRS-5使用: 60度) を取り付けて行った。

フィルムの機械的性質の測定は万能材料試験機 (東洋精機製作所製 スロガフ-M100) を用い, 試験片の幅は5mm, チャック間30mm, 引張速度100mm/minで行った。

3 結果と考察

3.1 プラズマ処理条件の検討

PBA系を用いて, 真空度: 0.1~0.5Torr, 放出電力: 50~200W, 酸素流量: 50ml/min, 処理時間: 5~10minの条件下で行った。その結果, 真空度, 放出電力および処理時間を変化させてもフィルム表面の赤外線吸収スペクトル, 機械的性質 (100, 200および500%モジュラス) 等に変化は見られなかった。

3.2 主成分の異なるバインダーのプラズマ処理

次に, PEA系, PEAとPBAの共重合物およびPUR系について, 真空度: 0.5Torr, 放出電力: 50 Wおよび150W, 酸

素流量: 50ml/min, 処理時間: 5minで行った。その結果, 機械的性質について, 各バインダーともにプラズマ処理の影響は見られなかった。

プラズマ処理によるフィルム表面の化学的性状の変化は, PEA系では見られなかったが, PEAとPBAの共重合物には若干変化が見られた。一方, PUR系については, 供試した2種類ともに変化が見られた。プラズマ処理前と処理後 (150W) のスペクトルをFig. 1に示した。その結果, プラズマ処理により, 強度が増加する吸収が見られ, この官能基に対してモノマーによるグラフト化が行われる可能性があるものと考えられた。

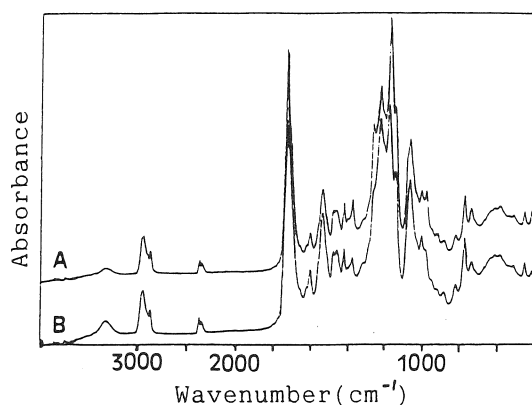


Fig.1 Change of IR spectra on surface of plasma-treated PUR group binder films. (A: before, B: after)

4 結 論

1) プラズマ処理による機械的性質の変化は各バインダーともに見られなかった。

2) プラズマ処理によるフィルム表面の化学的性状の変化は, PEA系およびPBA系では見られず, PEAとPBAの共重合物では若干見られた。一方, PUR系では明らかな変化が見られた。

参 考 文 献

- 1) R. Foerch, N. S. Mcintyre, and R. N. S. Sodhi, J. Appl. Polym. Sci., 40, 1903(1990).

4 . 平成3年度誌上発表アブストラクト

NbC粒子分散Ni-Cr-Fe肉盛合金の高温酸化挙動

富田友樹, 高谷泰之, 橋詰源蔵*¹, 原田良夫*²

日本金属学会誌, 55, 424(1991).

プラズマ粉体肉盛溶接法により軟鋼基板上にNbC粒子が分散したNi-Cr-Fe肉盛合金を形成した. 大気中で室温~1173Kまでの繰り返し酸化試験を行い, 本肉盛合金の高温酸化挙動におよぼすCr含有量とNbC粒子分散の影響をSEM, EDXならびにXRDを用いて検討した.

肉盛合金の表面に露出したNbC粒子は820K以上の温度で急速に酸化され, Nb₂O₅に変化するが, マトリックス中のCr含有量が25mass%以上のとき酸化増量と酸化皮膜剥離量は小さく, また肉盛合金内部のNbC粒子は全く酸化されないことが明らかになった. この原因は, ち密で連続的なCr₂O₃の保護皮膜がマトリックス表面のみならずNb₂O₅/マトリックス境界部にも形成されるためと考えられた. 一方, マトリックス中のCr含有量が25mass%以下では, 表面にFe₂O₃とNi(CrFe)₂O₄からなる厚い酸化皮膜が形成され, この酸化皮膜中に存在するNbC粒子は内部酸化されて体積膨張することが分かった. このため酸化皮膜の剥離が促進され, 著しい酸化増量を生じたと考えられた.

キーワード: プラズマアーク溶接, 肉盛, Ni-Cr-Fe合金, ニオブカーバイド, 酸化皮膜, 高温酸化

*1 赤穂化成(株), *2 トーカロ(株)溶射技術開発研究所

NbC粒子を分散させたNi-Cr-Fe肉盛合金の凝固過程

富田友樹, 高谷泰之, 橋詰源蔵*¹, 原田良夫*²

日本金属学会誌, 56, 118(1992).

プラズマ粉体肉盛溶接法により種々のFe濃度を含有するNbC粒子分散Ni-Cr-Fe肉盛合金(NbC配合比40vol%一定)を作製し, その凝固組織におよぼすFe濃度の影響をSEM, TEM, EPMAおよびXRDを用いて検討した.

その結果, 添加したNbC粒子はほとんど未溶融のまま均一分散するが, 粒子の表面層が溶融金属中に溶解し, 凝固過程でNbCとM₂₃C₆として晶出した. これらの炭化物の晶出量と形態は, Fe濃度が20mass%までは濃度の増加につれてNbCの晶出量が増大するが, M₂₃C₆の晶出量は減少した. しかしFe濃度が20mass%以上のとき, 両炭化物の晶出量はほとんど一定となった. 一方, 組織観察から凝固過程はFe濃度が20mass%以上では, 初晶NbC→共晶(γ+NbC)→共晶(γ+M₂₃C₆+NbC)の順であり, Fe濃度が20mass%以下では, 初晶NbC→初晶M₂₃C₆→共晶(γ+M₂₃C₆)→共晶(γ+M₂₃C₆+NbC)→共晶(γ+NbC)→共晶(γ+α+NbC)の順であると推察された. このようにFe濃度の違いによって凝固過程が変化した原因は, 炭化物の生成自由エネルギーが溶融金属中のCrとNbの活量に依存して変化したためと考えられた.

キーワード: プラズマアーク溶接, 肉盛, Ni-Cr-Fe合金, ニオブカーバイド, クロムカーバイド, 凝固過程

*1 赤穂化成(株), *2 トーカロ(株)溶射技術開発研究所

摩擦圧接継手の性能評価方法の提言

沖田耕三, 有年雅敏, 福地雄介

摩擦圧接協会 技術資料, No. 324(1991).

機械部品に活用されている構造用炭素鋼S45C同士の摩擦圧接継手の要求靱性値を求めめるため, 各温度におけるシャルピー衝撃試験および破壊靱性試験を行った. 継手のシャルピー吸収エネルギーは, 室温以下では母材のそれとほぼ等しいが, 室温以上では母材の約半分になった. また, 継手の破壊靱性値は, 母材のそれよりも少し低い, 温度の上昇と共に増加した. 吸収エネルギーと破壊靱性値の遷移温度を比較した結果, 吸収エネルギーの遷移温度は破壊靱性値のそれよりも高い温度領域であった. このことは, 継手の吸収エネルギーが低くても, 破壊靱性値が十分高いことをことを示唆している. さらに, 破壊靱性値から, 継手におけるき裂状の欠陥が発生する場合の耐え得る限界使用応力を明らかにした.

キーワード: 摩擦圧接, 炭素鋼, シャルピー吸収エネルギー, 遷移温度, 破壊靱性, 限界応力

Bi₂O₃とCuOの反応におよぼす磨砕のメカノケミカルな影響

網田佳代子, 橋詰源蔵*¹
日本化学会誌, 1990, 1438(1991).

磨砕メカノケミカル反応を利用したBi₂O₃-CuOの混合物を擂かい機で磨砕した場合の変化ならびに磨砕物を熱処理した場合の反応過程と生成物についてXRD, DTA-TG, 質量分析およびIRを用いて検討した。

磨砕しない混合物は700°C以上でないとCuBi₂O₄の生成は認められないが, 混合物の磨砕生成物を加熱すると, 5時間磨砕でも360°C付近でわずかながらCuBi₂O₄の生成が認められ, 磨砕時間が長くなるにしたがってその生成量は増加することが明らかになった。磨砕により, Bi₂O₃は空気中のCO₂と反応してBi₂O₂CO₃を生成し, CuO粒子は微細化し, 結晶はひずみを生じ, 表面はわずかながら塩基性塩が生成していることがあきらかになった。

磨砕によって生成した炭酸塩, 塩基性塩などが熱処理により活性化化合物を生ずるとともに, 磨砕による瞬間的な摩擦熱と活性面の発生により非結晶質前駆体を生成した結果, CuBi₂O₄の生成を容易にしたと考えられる。

キーワード: 磨砕, メカノケミカル反応, 酸化ビスマス, 酸化銅, 熱分析,

* 1 赤穂化成(株)

高圧DTAによるセッコウの熱分析

網田佳代子, 橋詰源蔵*¹
真空理工ジャーナル, 18, 7(1991).

セッコウの水和状態, 半水セッコウの形態などの分析を高圧DTA(窒素圧~5 MPa)を用いて検討した。二水セッコウの高圧DTA曲線は窒素雰囲気圧力およびスラリー中に共存する媒晶剤の種類によって影響を受け, ピークの数, ピークの温度領域が変化し, α型半水セッコウ合成のプロセスに関する情報が得られる。

半水セッコウの場合, 常圧DTA曲線では, α型とβ型の脱水ピークの温度領域に差はないが, 雰囲気圧力が高くなるに従って, 脱水温度領域に差が生じ, 1.5MPa以上で明瞭に区別できる。α型とβ型の混合比が7:3~1:9の範囲において, 相対標準偏差4%以下で分析可能である。

キーワード: セッコウ, 二水セッコウ, 半水セッコウ, α型, β型, 高圧DTA, 脱水

* 1 赤穂化成(株)

寿命解析・評価支援のための材料データベース構築 に係る調査研究報告書

田中道七*¹, 城野政弘*², 塩澤和章*³, 福地雄介

日本機械工業連合会&大阪科学技術センター附属ニューマテリアルセンター報告書, 日機連3先端-4(1992).

金属系新素材の実用化の促進を目的として次の点について検討を行った。まず金属系新素材の特性データ収集によるファクトデータベースの構築を行った。次に特定条件下での特性データの予測いわゆるエキスパートシステム化に必要な材料特性の予測モデル, 利用者のニーズおよび現在実用化されているエキスパートシステム等について調査を行った。

その結果, 粉末焼結体および耐熱合金について特性データを集積し, プロトタイプファクトデータベースを構築することができた。また, 各分野の利用者の調査からデータベースおよびエキスパートシステムに求められる材料特性を明らかにするとともに代表的なエキスパートシステムに関する知見が得られた。本エキスパートシステムには, 材料選択, 強度評価, 寿命評価などの領域, 特に, 材料の使用実績に関する知識をも取り込んだシステム構成が必要である。

キーワード: 金属系, 新素材, データベース, エキスパートシステム, 粉末焼結体, 耐熱合金

* 1 立命館大学理工学部, * 2 大阪大学工学部, * 3 富山大学工学部

ポリプロピレン用表面改質剤

奥村城次郎, 長谷川博之^{*1}, 道添雅明^{*1}, 森 勝, 山口幸一
日本接着学会誌, 27, 464(1991).

ポリプロピレン (PP) 用表面改質剤の合成について検討した。合成は混練機中でジクミルパーオキサイドを用いて、低分子量PP (LPP) とエチレン-アクリル酸共重合体 (EAA) のブレンド物への無水マレイン酸のグラフト重合により行った。グラフト重合物のグラフト率はLPPの分子量が小さく、EAA量の少ないものほど高くなった。改質剤をPPに添加するとPP表面の接触角はグラフト率が高くなるとともに低下し、ウレタン塗料の塗膜密着性、エポキシ系接着剤およびシアノアクリレート系接着剤による接着性は良好となった。このように、グラフト重合物はPPの表面改質剤として有効であることが明らかとなった。

キーワード: ポリプロピレン, 表面改質剤, エチレン-アクリル酸共重合体, グラフト重合, 接触角

* 1 (株)ソーラー

無酸素銅と純アルミニウムとの摩擦圧接

有年雅敏, 沖田耕三, 圓城敏男^{*1}, 池内建二^{*1}, 松田福久^{*1}
溶接学会論文集, 9, 467(1991).

無酸素銅 (OFC) を純アルミニウム (Al) に摩擦圧接し、金属間化合物の分布・形態が継手強さに及ぼす影響について検討した。摩擦過程に機械的混合によって、マトリックス金属のCuがAl中へ巻き込まれた混合層が形成された。混合層の厚さはアブセット圧力の増加と共に減少し、また継手の引張強さは混合層の厚さの減少と共に増加した。混合層中にはCuAl, CuAl₂およびCu₉Al₄の金属間化合物の組成にほぼ等しい組成が検出された。金属間化合物は層状、粒状および多層状に分布していた。圧接面近傍で破断した継手の破面からCuAl, CuAl₂が検出され、またその破断経路は混合層中を通過していた。したがって、継手が圧接面近傍で破断した原因の一つは、混合層中の金属間化合物の形成によるものと考えられる。

キーワード: 無酸素銅, 純アルミニウム, 摩擦圧接, 金属間化合物, 混合層

* 1 大阪大学溶接工学研究所

銅-タングステン焼結合金と純アルミニウムとの摩擦圧接

有年雅敏, 沖田耕三, 圓城敏男^{*1}, 池内建二^{*1}, 松田福久^{*1}
溶接学会論文集, 9, 474(1991).

銅-タングステン焼結合金 (Cu-W) と純アルミニウム (Al) との摩擦圧接を行い、圧接部における金属間化合物の形成状態が継手強さに及ぼす影響について、無酸素銅(OFC)とAlとの接合結果と比較した。W含有量が30mass%以下のCu-Wの場合、OFCの場合と同様にAl中にCu-Wが巻き込まれ、層状の混合層が形成された。一方、W含有量が50mass%以上のCu-Wの場合、Cu-W母材の高温強度が高いため、Al中へのCu-Wの巻き込みはほとんど認められなかった。このため、W含有量の増加と共に継手の引張強さは増加した。W含有量が70mass%のCu-WとAlとの継手の引張強さが、OFCとAlとの継手のそれよりも高くなったのは、圧接面近傍に形成された金属間化合物の種類の違いによるものではなく、混合層の幅の差によるものと考えられる。

キーワード: 銅-タングステン焼結合金, 純アルミニウム, 摩擦圧接, 金属間化合物, 混合層

* 1 大阪大学溶接工学研究所

銅-タングステン焼結合金と純チタンとの摩擦圧接

有年雅敏, 沖田耕三, 圓城敏男^{*1}, 池内建二^{*1}, 松田福久^{*1}
溶接学会論文集, 9, 481(1991).

W含有量が70mass%のCu-Wに純チタン(Ti)を摩擦圧接し, 圧接部で形成される金属間化合物が継手強さに及ぼす影響について検討した. 摩擦過程にCu-WがTi中に巻き込まれて合金化した層と, Cu-W中にTiが浸入して合金化した層が形成されていた. 金属間化合物TiCu₄, Ti₃Cu₄を含んだ合金化層の形成量は, アプセット圧力を増加させても減少せず, 継手は圧接面近傍で引張破断した. 摩擦面の温度を測定した結果, Cu-W中のCuマトリックスが熔融状態になっていた. このCuマトリックスの熔融は金属間化合物の形成量を増加させ, その結果Cu-Wの強度の低下によって, Ti中へのCu-Wの巻き込みを容易にしたため, 継手は多量の金属間化合物を含んだ圧接面近傍で破断したものと考えられる.

キーワード: 銅-タングステン焼結合金, 純チタン, 摩擦圧接, 金属間化合物, 混合層

*1 大阪大学溶接工学研究所

グルテンを利用した生分解性プラスチック

安井三雄, 同前孝志^{*1}, 山下岩男^{*2}
工業材料, 39, 30(1991).

天然高分子-タンパク質の中で, 小麦タンパクであるグルテンが適当な条件を選べばプラスチック化できることを見だし, 生分解性プラスチックを開発した. グルテン粉末に親水性可塑剤(グリセロール, エチレングリコールなど)を加え, 約30℃でロール練りを行い, 乾燥後, 素練り物をプレス成形すると半透明で柔軟なシートが得られる. 可塑剤にタンパク変性尿素を加えると可塑性され易くなり, ロール練りは容易になる. また, このシートは硫黄を添加してプレス成形すると一部架橋反応が起こり, その引張強度が改善される. その機構について考察した. さらに, グルテンプラスチックの生分解性について検討するために, 土壌への埋没試験を行った結果, 4週間で形状が崩壊することを認めた.

キーワード: 生分解性プラスチック, グルテン, 成形, 加工, 物性

*1 長田産業(株), *2 京都工芸繊維大学地域共同センター

生分解性グルテンプラスチックの開発

安井三雄, 同前孝志^{*1}, 山下岩男^{*2}
高分子加工, 40, 407(1991).

汎用生分解性プラスチックは, 資源的に豊富で比較的安価で, かつ加工コストが低廉でなければならない. 小麦中のたんぱくの総称であるグルテンは水に溶けず, 高含水状態で餅状の粘弾性を示し, 乾燥状態では, 固くて脆くなる. しかしながら, 適当な条件を選べばプラスチック化できるので, その手順や成形条件, さらに成形体の物性など, 生分解性プラスチックを開発するための問題点, 今後の課題についてふれる.

キーワード: 生分解性プラスチック, グルテン, 成形, 加工

*1 長田産業(株), *2 京都工芸繊維大学地域共同センター

Improvement of the Durability of Wood with Acrylic High Polymers III Dimensional Stability of Wood with crosslinked epoxy-copolymer

Taira FUJIMURA, Morimasa INOUE
Mokuzai Gakkaishi, 37, 719(1991).

To improve the dimensional stability of wood, acryl copolymer consisting of glycidylmethacrylate and methymethacrylate were permeated into wood and were crosslinked by ketimine which formed amine by decomposition in the presence of water.

The water used for the decomposition of ketimine originated mainly from the moisture within the wood, and the air humidity contributed to the decomposition of ketimine, but the rate of the contribution by air humidity was less than that of moisture in wood. The polymers within the wood components. There was little correlation between the dimensional stability and the interaction between wood and copolymer.

KEY WORD: Wood-plastic composite, Epoxy-copolymer, Ketimine, Crosslinking, Dimensional stability

Improvement of the Durability of Wood with Acrylic High Polymers III Effect of bulking on the dimensional stability of composites

Taira FUJIMURA, Morimasa INOUE
Mokuzai Gakkaishi, 38, 264(1992).

To clarify the mechanism of the dimensional stability(DS) revealed by wood-plastic composites which were prepared with acrylic copolymers crosslinked (high polymer), the effects of bulking on the DS and the factors affecting bulking were investigated. The results obtained were as follows: the bulking effect on DS is influenced significantly by the crosslinking density because the polymers with the greater crosslinking densities become a stiff structure which can be in competition with the contraction stress of the wood.

The interaction between the wood and high polymer in the wood cell-walls can contribute to the bulking effect. An approximately linear relationship exists between bulking amounts and DS values in each copolymer series.

KEY WORD: Wood polymer composite, Acrylic high polymer, Bulking effect, Density of crosslinking, Dimensional stability

Densification Process for Spherical Glass Powders with the Same Particle Size by Hydrothermal Hot Pressing

Kazuyuki HOSOI^{*1}, Susumu KAWAI, Kazumichi YANAGISAWA^{*2},
and Nakamichi YAMASAKI^{*2}
J. Mater. Sci., 26, 6448(1991).

Low-temperature sintering of spherical glass powders with the same particle size was attempted by hydrothermal hot pressing at 260°C. The microstructure of densified bodies was observed by scanning electron microscope and the existence of water in the surface reaction layer was confirmed by Fourier transform infrared spectroscopy. The reaction layer was formed on the surface of spherical glass particles after hydrothermal hot pressing. The thickness of the layer increased with reaction time. The layer was deformed and layers stuck together by mechanical compression. The reaction layer contained much molecular water. The kinetics of the formation rate of the reaction layer was agreed with Kondo's equation, $[1-(1-X)^{1/3}]^N = kt$, where t =reaction time, X =reaction ration of glass, and N =a constant. N is 1 at the initial stage and 2 at the secondary stage. These values show that hydration on to the surface at the initial stage, and diffusion of water in the reaction layer at the secondary stage, are the rate determining steps.

KEY WORD: Densification, Hydrothermal hot pressing, Spherical glass powder, Reaction layer, Kinetics

*1 Shiraishi Central Laboratory Co. Ltd. *2 Kochi University

ORVのAl-Zn合金溶射皮膜の損傷および消耗過程

林 浩一^{*1}, 梶原修三^{*1}, 藤原和雄^{*2}, 高谷泰之, 稲葉光晴^{*3}
R & D神戸製鋼技報, 41, 111(1991).

液化天然ガスの気化を目的とする実機ORV(Open rack vaporizer)におけるAl-Zn合金溶射皮膜の損傷と消耗状況を調査するとともに, 人工海水を用いた実験室的模擬試験を行った. 実機ORVの観察結果から, その損傷・消耗パターンは, 溶射皮膜のはく離と表面の銀白色化であった. 溶射皮膜の損傷は, ひび割れや密着強さの低下によるものでなく, 落下海水による一種のエロージョン・コロージョンに起因するものと考えられた. 流動海水を模擬した回転電極法による分極挙動の測定から, 実機ORVにおける表面銀白色化現象を説明しうる母材および溶射皮膜系の分極曲線モデルが得られた. Al合金母材およびAl-Zn溶射皮膜のエロージョン・コロージョンは, 高温よりも低温海水環境の方が大きかった. この現象は, 実機の温度分布による損傷・消耗状況とよく一致した.

キーワード: 液化天然ガス, ORV, Al-Zn溶射皮膜, 電気化学測定, 回転電極法, 海水

*1 (株)神戸製鋼所, *2 (株)コベルコ科研, *3 トーカロ(株)

スロート・フィンガージョイント材の衝撃曲げ強度性能 に及ぼすスロート比および接着剤の影響

川原重明^{*1}, 伏谷賢美^{*1}, 森 光正, 佐藤敬一^{*1}, 久保隆文^{*1}, 山田哲夫^{*2}, 高津正治^{*3}, 山田範彦^{*4}
木材工業, 46, 165(1991).

フィンガー基部を傾斜させたスロート・フィンガージョイント材の衝撃曲げに対する接合性能について, スロート比および接着剤の種類を変えて検討した.

レゾルシノール・フェノール共縮合樹脂, エポキシ樹脂, ポリウレタン樹脂の3種類の接着剤を用いて, スロート比0, 0.5, 1.0, 1.5, 2.0のスロート・フィンガージョイント材を作製し, その衝撃曲げ試験を行った. 各接着剤ともスロート比の増加にともなって, 比衝撃曲げ吸収エネルギーの有効率が増大した. 最大有効率は, ポリウレタン樹脂, レゾルシノール・フェノール共縮合樹脂, エポキシ樹脂の各接着剤について, それぞれ62, 52, 55%となった.

キーワード: スロート・フィンガージョイント, 衝撃曲げ, 接合性能, スロート比

*1 東京農工大学農学部, *2 (株)ホーネンコーポレーション, *3 セメダイン(株), *4 兵庫県立林業試験場

スロート・フィンガージョイント材の曲げおよび引張強度性能 に及ぼすスロート比および接着剤の影響

森 光正, 川原重明^{*1}, 伏谷賢美^{*1}, 佐藤敬一^{*1}, 久保隆文^{*1}, 山田哲夫^{*2}, 高津正治^{*3}, 山田範彦
木材工業, 46, 462(1991).

スロート・フィンガージョイント材の曲げおよび引張に対する接合性能について, スロート比および接着剤の種類を変えて検討した.

レゾルシノール・フェノール共縮合樹脂, エポキシ樹脂, ポリウレタン樹脂の3種類の接着剤を用いて, スロート比0, 0.5, 1.0, 1.5, 2.0のスロート・フィンガージョイント材を作製し, その曲げおよび引張試験を行った. 各接着剤ともスロート比の増加にともなって, 比曲げ強さおよび比引張強さの有効率は増大し, 最大有効率は, 比曲げ強さについては94~96%, 比引張強さについては80~87%となった.

キーワード: スロート・フィンガージョイント, 曲げ, 引張, 接合性能, スロート比

*1 東京農工大学農学部, *2 (株)ホーネンコーポレーション, *3 セメダイン(株), *4 兵庫県立林業試験場

水素雰囲気における亜硫酸カルシウム半水和物の熱分解挙動

石原マリ, 松井 博, 橋詰源蔵*¹

石膏と石灰, No. 231, 95(1991).

$\text{CaSO}_3 \cdot 1/2\text{H}_2\text{O}$ の水素気流中での熱分解過程について検討し, 窒素気流中での場合と比較した.

水素気流中では, 600~810°Cで, $4\text{CaSO}_3 \rightarrow 3\text{CaSO}_4 + \text{CaS}$, $\text{CaSO}_3 \rightarrow \text{CaO} + \text{SO}_2$, $\text{CaSO}_3 + 1/2\text{SO}_2 \rightarrow \text{CaSO}_4 + 1/2\text{S}$ および $\text{CaS} + 2\text{SO}_2 \rightarrow \text{CaSO}_4 + 2\text{S}$ の反応が起こった.

水素気流中での熱分解過程は, 窒素気流中での場合と異なることがわかった. すなわち, 水素中において, $4\text{CaSO}_3 \rightarrow 3\text{CaSO}_4 + \text{CaS}$ および $\text{CaSO}_3 \rightarrow \text{CaO} + \text{SO}_2$ の反応は, 窒素中より低温で起こり, 810°Cでは $\text{CaSO}_3 + 3\text{H}_2 \rightarrow \text{CaS} + 3\text{H}_2\text{O}$ の反応も起こることがわかった.

キーワード: 熱分解, $\text{CaSO}_3 \cdot 1/2\text{H}_2\text{O}$, 水素気流

* 1 赤穂化成㈱

TPEを中心としたポリマーアロイの最近の動向

山口幸一

ポリファイル, 28, 49(1991).

熱可塑性エラストマー (TPE) の作製には大きく二種の方法があり, 共重合あるいは重縮合による方法とポリマーアロイによる方法があり, 近年後者の方法によるTPEが注目されている. ポリマーアロイによる方法に動的加硫技術があり, この方法で数多くのTPEが開発されている. そこで, これら動的加硫技術によるTPEの開発動向, エラストマーとプラスチックの組合せ, 加硫系, 反応装置および最も重要な因子であるエラストマーとプラスチックの相溶化剤などについて述べた.

キーワード: 熱可塑性エラストマー, ポリマーアロイ, 動的加硫, 相溶化剤

亜硫酸カルシウム半水和物の熱分解生成物の粒子形態 およびS-O結合状態

石原マリ, 松井 博, 橋詰源蔵*¹

日本化学会誌, 1991, 1249(1991).

590~810°Cで, $\text{CaSO}_3 \cdot 1/2\text{H}_2\text{O}$ を水素 (H_2) 中あるいは窒素 (N_2) 中で熱分解して得た生成物の粒子形態および生成物粒子表面のS-O結合の状態について検討した.

各生成物の赤外吸収スペクトルを測定し, S-O結合に対する雰囲気の影響を検討した. 590°Cでの場合, S-O結合状態は類似していた. 650°Cでの場合, S-O結合状態は異なり, H_2 中では N_2 中の場合よりも多くの種類のS-O結合が存在することが明らかになった. 810°Cでの場合, 生成した CaSO_4 の SO_4^{2-} は類似した結合状態になることがわかった.

生成物の粒子形態および大きさは雰囲気には依存せず; 590°Cおよび650°Cでは, 板状の一次粒子が凝集してできた3~5 μm の大きさの球状粒子であり, 810°Cでは, 球状粒子でその表面にも球状粒子が生成していた.

キーワード: $\text{CaSO}_3 \cdot 1/2\text{H}_2\text{O}$, S-O結合状態, 赤外吸収スペクトル

* 1 赤穂化成㈱

4,4'-ビス(3-アルキルウレイド)ジフェニルメタンの熱的挙動

長谷川 勝, 橋詰源蔵*¹, 岡村征二*², 長谷川英行*², 山本忠弘*³

日本化学会誌, 1991, 1495(1991).

一連のアルキル鎖長の異なる4,4'-ビス(3-アルキルウレイド)ジフェニルメタン(AUDM)の結晶構造と熱的挙動をを検討した。N,N-ジメチルホルムアミド中で再結晶されたAUDMの結晶はアルキル鎖の炭素数が10以上ではβ型,以下ではγ型構造を形成した。これらの結晶にはそれぞれ固相転移が認められ,γ型はIとII,β型はI,II,IIIとIVの転移を示した。転移にともなうアルキル鎖の状態変化を知るために,アルキル鎖長に対する転移温度とエンタルピー変化の関係を求めた。その結果,γ-Iとβ-IIの転移は他の転移の傾向と異なり,アルキル鎖の状態変化で,それも結晶内でジウレイドジフェニルメタン部分の配列に束縛されていない,アルキル鎖内の一部の炭化水素鎖の揺動の開始であると推定した。

キーワード: 結晶構造, 熱的挙動, 置換尿素化合物, 固相転移

*1 赤穂化成(株), *2 日本グリース(株), *3 姫路工業大学工学部

熱可塑性エラストマー

—複合化による高性能・高機能化について—

山口幸一

日本接着学会編“テクノトレンド90資料集”, (1991), p. 246.

熱可塑性エラストマーの最近の動向,新規材料の開発,とくに,汎用の各種熱可塑性エラストマーの特長,短所および改質の話題などについて述べ,その改良技術としてのエラストマーの高機能化・高性能化技術を紹介した。また,エラストマーを中心にポリマーブレンドの基礎技術と高性能・高機能化,熱可塑性エラストマーのブレンドによる高性能・高機能化を述べた。さらに,エラストマーなど高分子材料の高強度・高弾性率化を図る手段の一つとして注目されている短繊維との複合化による高性能・高機能化について紹介するとともに,動的加硫技術,二軸押出機などゴム加工を用いたリアクティブプロセッシング技術を応用したポリマーアロイ技術による熱可塑性エラストマーの開発などについて詳細に紹介した。

キーワード: 熱可塑性エラストマー, ポリマーブレンド, 動的加硫, リアクティブプロセッシング, ポリマーアロイ

短繊維強化エラストマーの開発と応用

角田和成, 山口幸一

ポリマーダイジェスト, 44, 35(1992).

短繊維強化エラストマー複合体は繊維やエラストマーの種類によってその物理的性質は大きく異なり,特に,繊維の中では混練によってフィブリル化し,形態を変えるケブラー繊維の特性について述べた。また,複合体はロール出しするだけで異方性を示すことから,プレスや押出機等での成形方法に十分な配慮が必要であるとともに,その特徴をうまく引き出すような加工方法が開発のキーポイントでもある。さらに応用面として,制振性,シール性,耐熱性,耐候性などの高性能を発現するケブラー短繊維強化エラストマー複合体についての耐疲労性及び圧縮復元特性について言及した。

キーワード: 短繊維, エラストマー, 複合体, フィブリル化, 制振特性, シール性

レーザー照射処理におけるカライドスコープによるエネルギー密度分布の変換テーパ管のカライドスコープ

岸本 正, 山本章裕, 島津忠司
精密工学会誌, 58, 83(1992).

レーザー照射処理において, レーザビームのエネルギー密度分布を適切な分布に変換する方法として, 炭酸ガスレーザーへのテーパ管のカライドスコープの応用を提案する. シングルモードとマルチモードのレーザービームを用いて, テーパ管のカライドスコープで変換したエネルギー密度分布を, ビームの干渉を無視した場合と考慮した場合について, 計算した. テーパ管のカライドスコープを用いて, 中心部の狭い範囲にレーザービームのエネルギーを集束させることができることが確認された. また, エネルギー密度分布を集束させるためのカライドスコープの形状も計算により求めた. カライドスコープの効果を明らかにするため, 実験において, シングルモードのレーザービームを用いて, レンズで集光した場合とカライドスコープで集束した場合についてナイフエッジ法を用いてエネルギー密度分布を測定し, アクリルバーンパターンを採集した. 実験結果は, 計算結果とよく一致した.

キーワード: レーザ加工, カライドスコープ, エネルギー密度分布, ナ이프エッジ法, アクリルバーンパターン

2 波長照射法を用いたレーザー散乱光ファイバ粒子径モニタにおける粒子径分布の影響

北川洋一, 金谷典武, 林 昭博*¹, 南 茂夫*²
計測自動制御学会論文集, 27, 474(1991).

波長が異なる2つのレーザーを照射光として用いた, *in situ* 測定用光ファイバ粒子径モニタにおいて, 測定対象粒子の粒子径分布が測定値に及ぼす影響について検討を行った. 散乱光強度の計算にはMieの散乱理論を用い, 粒子径分布としては一般的に広く用いられている正規分布と対数正規分布を仮定して, 分布の広がりが出特性に及ぼす影響を計算により求めた. その結果, 粒子径分布の広がり, 受光プローブの設定角度としきい値, および粒子径範囲の判別誤差の関係を明らかにすることができた.

キーワード 粒子径, モニタ, 光ファイバ, 粒子径分布

* 1 神戸市立工業高等専門学校, * 2 大阪大学工学部

光ファイバ列空間フィルタを用いた粒子速度測定

北川洋一, 林 昭博*¹, 南 茂夫*²
計測自動制御学会論文集, 27, 1041(1991).

光学的手法を用いて微粒子の移動速度を測定する方法は, 測定対象を乱すことなく測定することが可能である. そこで, 本論文では, 断面が円形の管を対象として流れの中に存在する粒子の散乱により生じるスペックルの移動速度を, 光ファイバ列空間フィルタを用いて検出することにより, 粒子の平均移動速度を求める方法を提案した. 管内の流れが層流であると仮定して計算により求めた空間フィルタ出力のパワースペクトルが, 実験により求めたものと一致することを確認するとともに, この方法を用いて流速の測定を行った結果, $9 \mu\text{m}/\text{sec} \sim 9 \text{mm}/\text{sec}$ の速度を測定することができた.

キーワード 粒子速度, 光ファイバ列空間フィルタ, 流速

* 1 神戸市立工業高等専門学校, * 2 大阪大学工学部

2 光束レーザ干渉を用いた光ファイバ粒子径モニタ

北川洋一, 林 昭博*¹, 南 茂夫*²
計測自動制御学会論文集, 27, 1222(1991).

本論文では, 2 光束干渉計の出力信号のビジビリティをもとにして, 測定対象の粒子径があらかじめ設定した範囲にあるか, あるいはそれより大きいか小さいかを判別する粒子径モニタを提案した. 出力信号のビジビリティと粒子の大きさ, 2つのレーザ光束の交差角度, 受光開口の大きさの関係を解析することにより, これらの構成パラメータとモニタする粒子径の設定範囲の関係を求めるとともに, 97~195 μm のガラス球を用いて行った実験により, この方法の有効性を示した.

キーワード 粒子径, モニタ, 2 光束干渉計, ビジビリティ

* 1 神戸市立工業高等専門学校, * 2 大阪大学工学部

Approximate Transformation of an Arbitrary Curved Surface into a Plane Using Dynamic Programming

Tetsuo SHIMADA, Yukio TADA*¹
Computer-Aided Design, 23, 153(1991).

This paper is concerned with the approximate transformation of curved surfaces with arbitrary shape into a plane using dynamic programming. In designing for curved shapes, CAD systems have a prominent role; in particular, methods for the transformation of arbitrary regions on the curved surface into flattened forms are indispensable for manufacturing processes. Generally, until now, in the absence of a systematic scheme for obtaining flattened forms, manual methods have needed a great deal of work. A method to transform curved surfaces using the finite element method has already been proposed. In this paper, DP is introduced into the primal problem. That is, an objective curved surface is decomposed into regions of adjacent strips. Then, each region is developed in turn into a flattened shape. The whole shape is derived by solving multi-stage decision processes. Moreover, a two-step algorithm is proposed for obtaining a good initial shape. By way of illustration, the results are then applied to the problem of transforming duct and shoe models into flattened forms.

KEY WORD: CAD, Dynamic programming, FED, Curved surface

*1 Department of System Engineering, Kobe University

エキスパートCADのためのバーコードデータベース

島田哲夫, 山崎 潔
包装技術, 29, 591(1991).

エキスパートシステムを応用した包装設計CADシステムの運用に際して, 包装強度解析用データ, 包装資材管理用データの管理に対して, 物流バーコードシステムによるデータ登録ならびに印字システムを開発した. 登録については, (1) 物流バーコード一覧の表示, (2) 商品に関する情報の登録が可能となり, 出力については, 商品メーカーアイテム, 外装箱フルート, 入り数, チェックデジットより構成される拡張物流バーコードを3つのモード(通常, 幅拡張, 高さ拡張)に印字可能とした.

キーワード: 包装強度, 包装資材, 物流バーコード, 段ボール箱, CADシステム

物流バーコードによるパッケージ設計エキスパート CADシステムについて

島田哲夫, 山崎 潔
包装技術, 29, 682(1991).

包装強度推定ならびに輸送・格納にかかわる積み付け作業に関する設計技術に対し, アルゴリズムの明快なものについては従来どおりの手続き型言語で, また熟練技術者の専門的な推論についてはプロダクションルールに基づくエキスパートシステムで記述し, 必要に応じて連続的に実行できるシステムを開発した. 本システムは多様な積み付け作業ならびに包装設計に対し, 迅速正確な対応を可能とする有力な技術支援を与える.

キーワード: 段ボール箱, パレット, 包装強度, CADシステム

バーコードを利用したパッケージ設計エキスパートCADシステム

島田哲夫, 山崎 潔
バーコード, 4, 36(1991).

パッケージ設計のコンピュータ処理について, (1)キーボード入力による処理の遅延, (2)物流環境野把握の難しさ, (3)熟練技術者がもつノウハウの処理, などに対応するため, 物流用バーコードを用いて, データベース, エキスパートシステムを有機的に結び付けたパッケージ設計用エキスパートシステムを構築した. このシステムは, 物流・包装に携わる技術者が各社独自の需要動向に対して, 自ら対応でき, しかも技術蓄積ができるようにパソコンをベースとして開発されたものである.

キーワード: バーコード, 包装設計, 物流, 荷役, エキスパートシステム

Profile Measuring Method Based on Reflection Characteristics at Critical Angle in Right-angle Prism

Tetsuya Matsumoto, Yoichi Kitagawa,
Masaaki Adachi^{*1} and Takumi Minemoto^{*2}
Applied Optics, 30, 3205(1991).

A new method for profile measurement using a right-angle prism was proposed. In this method, the distance to an object surface is measured by using triangulation based on the change of the critical angle of total reflection. An object surface is illuminated by a scanning laser beam and the incident angle of the scattered light into the prism is measured by using the change of the critical angle. In the method, three dimensional profiles of objects with rough surfaces can be measured with high accuracy. The performance for measuring the object distance was checked. Profiles of the cylindrical object were measured. Furthermore, the characteristics for the inclination angle of the object surface and its reflectance were discussed.

KEY WORD: Profile measurement, Right-angle prism, Critical angle, Triangulation, Laser

*1 Faculty of Engineering, Kanazawa University

*2 Department of Instrumentation, Kobe University

絹短繊維／アクリロニトリルブタジエンゴム複合体の 補強に及ぼす混練効果

尾野凱生，谷垣輝之*¹，山口幸一，谷野吉弥*¹，橋詰源蔵*²
高分子論文集，48, 803(1991).

表面未処理の2種類の絹短繊維（シナサク蚕繊維及び家蚕繊維）とアクリロニトリルブタジエンゴム（NBR）を混練によって複合化し，その補強効果について検討した．このうちシナサク蚕繊維は，NBRとのバンバリーミキサーによる強い剪断力を受けてフィブリル化するとともに，ゴム中に均一分散して高強度で高弾性率の複合体にし，著しい補強効果が認められた．一方，家蚕繊維は，混練によってその繊維長が短く切断されるだけでフィブリル化せず，その複合体には補強効果が認められなかった．これらの結果から，混練時にフィブリル化が生じるシナサク蚕繊維では，その比表面積を増して表面活性となり，NBRとの間に相互作用の存在することが示唆された．

キーワード：繊維強化複合ゴム，相互作用，フィブリル化，混練，絹短繊維，アクリロニトリルブタジエンゴム，

*1 日本ピラー工業㈱，*2 赤穂化成㈱

パッケージ設計のための戦略情報システム

島田哲夫，山崎 潔
包装研究，12, 1(1991).

包装・物流用統合化情報システムは，物流環境中に多くの劣化要因の定量的把握の困難さ，荷役など熟練技術者の経験と勘に頼る工程の処理の難しさなどから皆無に等しい．本研究では，各種物流環境条件下での安全係数の推定，熟練技術者の専門的な推論をルールベース化，バーコードによる入力作業の自動化，データベースによるシステムの更新，など手続き型のルーチンと推論を行うルーチンを連続的に実行できるシステムを検討した．その結果データベース，強度解析，エキスパートシステム，物流バーコードによる入力自動化などの機能をもつ物流戦略情報システムの開発が可能となった．

キーワード：物流，自動化，エキスパートシステム，データベース，強度解析，バーコード

緩衝材のコンピュータ援用設計

島田哲夫，山崎 潔
包装技術別冊，No. 9, 132(1992).

包装設計作業の自動化の一環として，パーソナルコンピュータを用いた緩衝設計について，理論式ならびに経験則などを用いて，緩衝材の選択方法，厚さ，内容品との接触面積などの決定にかんする自動化システムを開発した．内容については，(1)緩衝係数／最大応力曲線図を用いた材料選択と厚さの決定，(2)使用する材料のおおよその厚さの決定，(3)既知材料の緩衝係数／最大応力曲線図を用いて厚さ，接触面積の決定，(4)最大加速度／静的応力曲線図を用いて既知材料のおおよその厚さを推定，(5)最大加速度／静的応力曲線図を用いて既知材料の厚さ，面積を決定，の処理が可能となる．

キーワード：緩衝材，緩衝係数，応力，加速度，コンピュータ

Fiber-optical Particle Size Monitor based on White-light Scattering

Yoichi KITAGAWA, Akihiro HAYASHI^{*1}, and Shigeo MINAMI^{*2}
Applied Optics, 31, 859(1992).

A new fiber-optical size monitor for in situ measurement based on white light scattering is presented. The particle size is determined from the ration of two scattered light intensities taken at two wavelength bands. By using white-light scattering, the proper wavelength bands in the broad spectral region can be selected in accordance with the particle size that is to be measured. Then, the measurable particle size range can be expanded and the particle size can be measured precisely. The performance of this size monitor is theoretically discussed, and experimental data from polystyrene latex suspensions are shown to confirm its operation.

KEY WORD: Particle sizing, Optical fiber, White-light scattering

*1 Kobe City College of Technology

*2 Osaka University

Electromyographic Analysis of Chopping with Kitchen Knives

Yoko UENO^{*1}, Chikako KUWAMOTO^{*1}, and Ikuya YAMAMOTO
J. Home Economics of JAPAN, 42, 775(1991)

In order to obtain the scientific data for the effective operation of kitchen knives the movement of muscles were determined by electromyogram. Each two points on the skin over the muscles of the upper arm, the fore arm and the palm of right hand were selected as the measuring point and cucumber was used as the object of the operation of kitchen knives. As the results, (1) it was realized that the kinds of effective knives are lighten, thin back, double edged (the cross section of the edge is symmetrical) and small angle edged ones respectively. (2) When the thumb is put on the back of kitchen knives, the grip of kitchen knives is the most effective for the movement of muscle. (3) It was clarified that the participation of muscle is influenced by the kind difference of the kind or the grip of kitchen knives.

KEY WORD: Operation of kitchen knife, Electromyogram, Analysis

*1 Kacho Junior College, Kyoto, 605, JAPAN

イオンプレーティング法によるBN膜の生成条件

上月秀徳, 山田和俊, 山岸憲史, 奥野泰生
粉体および粉末冶金, 38, 435(1991).

平行磁界中での熱陰極プラズマを用いた反応性イオンプレーティング法により, Si基板上でのcBN膜の生成条件について検討した. BN膜の評価は, 赤外線分光分析法とEPMAによるX線状態分析法で行った. 得られたBN膜はcBN相とhBN相との混合膜であり, BN膜中の最大cBN相含有量は約80%であった. BN膜中のcBN相含有量はイオン化電流, 基板に印加したRF出力, ホウ素蒸発速度の因子に依存し, これらの因子の増大とともにcBN相含有量も増大する傾向が認められた. しかし, 基板に過大なRF出力を印加した場合には基板へのイオン衝撃による逆スパッタリングにより成膜不能となる. 成膜雰囲気中にArを添加することにより, cBN相含有量は著しく増大する. このため, cBN膜の生成にはArイオン衝撃によるサーマルスパイク効果が重要な役割を果たしていると考えられる.

キーワード: イオンプレーティング, 立方晶窒化ホウ素, 赤外線吸収スペクトル, X線状態分析法, 特性X線放射スペクトル

Formation of ($\alpha+\beta$) Microstructure in a Ti-15V-3Cr-3Sn-3Al Alloy

Teruhiko INABA, Kei AMEYAMA*¹ and Masaharu TOKIZANE*¹
ISIJ International, 31, 792(1991).

The cold rolling effect of β single-phase on α precipitation behavior and the mechanical properties were studied using a Ti-15V-3Cr-3Sn-3Al metastable β alloy. The β single-phase material was prepared by heating the alloys above the β transus temperature followed by quenching in water, and subsequent aging at the ($\alpha+\beta$) two-phase temperature after rolling. Cold rolling of the β single-phase had a considerable effect on the resulting ($\alpha+\beta$) structure. Without cold rolling, preferential α precipitation occurred at the β grain boundaries, and then lath-shaped α precipitated in the β grains. When the amount of cold rolling was less than 50% preferential precipitation occurred at dislocations introduced into the β grain by cold rolling, as well as at the β grain boundaries. On the other hand, with an increase in the amount of cold rolling, α precipitation occurred predominantly at β subgrain boundary nodes which were formed through recovery of the deformed β single-phase during heating to the aging temperature or in the early stage of aging. In heavily cold rolled specimens, an ($\alpha+\beta$) microduplex structure, which consisted of very fine β subgrains and α particles, was obtained. Mechanical properties, such as tensile strength and elongation, were improved by the formation of the ($\alpha+\beta$) microduplex structure.

KEY WORD: Ti-15V-3Cr-3Sn-3Al, Metastable β titanium alloy, Cold working, Microduplex structure, Recovery, Mechanical properties, Precipitation, Subgrain

*1 Department of Mechanical Engineering, Faculty of Science and Engineering,
Ritsumeikan University

ホウ素化合物のBKX線放射スペクトル

上月秀徳, 元山宗之
X線分析の進歩, 23, 43(1992).

ホウ素の化学結合状態の違いと窒化ホウ素の結晶構造の違いによるBKX線放射スペクトル形状の変化を調べるため、金属Bおよび B_4C , BN , B_2O_3 , $NaBF_4$ のホウ素化合物からのBKX線放射スペクトルをEPMAにより測定した。ホウ素化合物からのBKX線放射スペクトルの場合、主ピーク位置が金属Bの場合より長波長側にシフトするとともに主ピークの両サイドにサテライトピークが観察される。ホウ素の化学結合状態の違いは、BKX線放射スペクトルの主ピーク位置と非対称指数およびサテライトピークの位置と強度に反映される。特に、長波長側のサテライトピーク位置は配位原子の原子番号が大きいほど長波長側にシフトする。BNの結晶構造の違いはBKX線放射スペクトルの主ピーク位置と非対称指数および短波長側のサテライトピーク強度に反映されるため、BKX線放射スペクトル形状からBNの結晶構造を識別することが可能である。NaBF₄の場合電子線損傷を受けやすいため、電子線照射位置を測定中連続的に移動させる必要がある。

キーワード: BKX線放射スペクトル, 状態分析, ホウ素, ホウ素化合物, 炭化ホウ素, 窒化ホウ素, 酸化ホウ素, フルオロホウ酸ナトリウム

テキスタイルデザインと色彩画像処理技術(1)

太田健一, 高岡 昭*¹

衣生活, [4]18, (1991).

テキスタイルおよびテキスタイルデザインを工学的に扱うことを目的として, 色彩画像取り扱うためのコンピュータ・シミュレーション技法, 色彩画像処理技術について検討した. (1)コンピュータでの色彩画像の取扱いについて, 画像は標本化と量子化によってデジタル化され, その画像は再現性が保たれる. (2)色彩画像のデータ構造は, 2次元配列構造の多重画像となっている. (3)多重画像のデータにはRGB法のほかLuv表色系など種々の表色方法を用いることができる. (4)色彩画像再現機器として種々のタイプのカラープリンタがあるが, 例えば, 静電転写方式を用いたカラープリンタはフル・カラーであり, 色再現性においては優れているが, 色材がそのドット領域を越えて周囲に飛散しやすいため周囲の色を汚す場合があるなど, それぞれに色材・基材・色再現方法などが異なることから, 得られる色彩画像にいろいろな特徴が生じ, 使用目的に合った機種を選択する必要があるなどについて概説した.

キーワード: テキスタイル, テキスタイルデザイン, コンピュータ処理, 色彩画像処理

* 1 兵庫教育大学

テキスタイルデザインと色彩画像処理技術(2)

太田健一, 高岡 昭*¹

衣生活, [5], 18(1991).

テキスタイルデザインに関するシミュレーション例を中心にして, それらのシミュレーション技法について紹介した. (1)プリント柄織物デザイン: 織物組織点毎に画像をいくつかの画素で構成された画素面単位としてモザイク調に扱うことで, “織物らしさ” に近づける工夫を施す. (2)無地染めした織物: 全体が基本的に単色であることから, その画像は平坦な面で構成された画像として捉える傾向が強いから, 織物表面に関する情報すなわち明度に着目する必要がある. (3)その他カット・パイル・カーペット, ニット繊維製品表面などのシミュレーション方法についても述べた.

キーワード: テキスタイルデザイン, シミュレーション, プリント柄織物, 無地染め織物, 明度

* 1 兵庫教育大学

テキスタイルデザインと色彩画像処理技術(3)

太田健一, 高岡 昭*¹

衣生活, [6], 12(1991).

先染織物を対象とする質感のある織物表面パターンのシミュレーションを目的とする. 織物表面パターンを構成する糸の表面パターンをデータベース化することによって, 織物表面パターンを単純化するのではなく, 糸表面を単純化することによって織物表面パターンをシミュレーションする方法や後加工例として, しわ加工のシミュレーション技法などについて述べた.

キーワード: テキスタイル, テキスタイルデザイン, コンピュータ処理, 色彩画像処理

* 1 兵庫教育大学

テキスタイルデザインと色彩画像処理技術(4)

太田健一, 高岡 昭*¹
衣生活, [10], 18(1991).

織物表面パターンの色彩画像出力における色再現について, プリンタを使用する側の立場としてのソフトウェア的な色再現技法を紹介した. カラーインクジェットプリンタPC-PR801について, 入力される値と出力される色を現象論的に関係づけ, リアルなカラー表現のための色補正を行う. (1)NTSCの変換にしたがい, RGBをXYZ (xyY)に変換する. (2)Y値のみ, 回帰計算により指数型の補正をかける. (3)Y値は一次, 色度x, yは二次まで考慮した回帰分析を行い, 変換行列を求める. このとき, Yellow濃度値の大小により, 2つのグループに分けて考える. これにより得られる予想精度の10.0という色差値は, 色彩として考えれば決して良いものではない. 明らかに異なる色として認識される2つの色の色差は6.0程度と言われている. しかしながら, 織物表面のシミュレーション画像のような場合, 隣合った色彩とのマッハ効果や併置混色効果などもあることから, 図柄のイメージとして考えれば実用上これで十分と言える.

キーワード: テキスタイル, テキスタイルデザイン, コンピュータ処理, 色彩画像処理

* 1 兵庫教育大学

テキスタイルデザインと色彩画像処理技術(5)

太田健一, 高岡 昭*¹
衣生活, [11], 4(1991).

CGにおける従来のカラープリントには特に色の再現に関する問題が数多くある. 昇華型感熱転写型カラープリンタを題材として, 少し色再現機構について検討を加えた. 昇華型熱転写によるカラープリンタでは, 減法混色モデルが高い精度で成立し, このモデルにもとづくKubelka-Munk, Duncanなどの方程式を適宜改良・応用してやることで良好な色再現方程式を得ることができる. また, この手法は一般の着色対象のうち, 特に, 染色系の対象に有効であることを示した.

キーワード: テキスタイル, テキスタイルデザイン, コンピュータ処理, 色彩画像処理

* 1 兵庫教育大学

テキスタイルデザインと色彩画像処理技術(6)

太田健一, 高岡 昭*¹
衣生活, [12], 12(1991).

テキスタイルデザインを対象とした色彩画像処理例を示し, 色彩画像からの情報抽出および特徴認識について述べた. また, テキスタイルデザインは, 織物を平面的なものとして取り扱っていることから, 2次元平面色彩画像として提案されることが一般的であるが, 織物を用いた製品のイメージを提案するためには3次元空間(日常の視覚的生活空間)への展開が求められる. 簡単なモデルと用いた織物製品イメージの予測についても検討した.

キーワード: テキスタイルデザイン, コンピュータ処理, 色彩画像処理, 織物製品イメージ

* 1 兵庫教育大学

糊付糸の力学的特性に及ぼす糊材の浸透状態の影響について

佐伯光哉, 太田健一, 中野, 恵之, 小紫和彦
繊維機械学会誌, 44, T165(1991).

綿紡績糸のたて糸糊付において, 糊材の浸透状態は着糊率と同様に製織性を左右する重要な項目であることが考えられるので, 糊の浸透状態が糊付糸の力学的特性に及ぼす影響について検討した. そこで浸透状態を評価するパラメータとして着糊有効率を定義した. 着糊有効率は, 糊付け糸断面の拡大画像を画像処理することにより糊の浸透している領域を判別し, その領域内の繊維数の割合を示した値である. そして着糊有効率が異なる9種類の糊付試料糸について, 着糊有効率と摩耗寿命および微分弾性値との関係を調べた. その結果, 摩耗寿命および初期微分弾性値は, 着糊有効率と密接な関係があることが確認できた. とくに摩耗寿命は, 着糊有効率50%を境に, 大きな変化がみられた.

このことから糊の浸透状態は糊付糸の力学的特性に大きな影響を及ぼす要因の一つであると考えられる.

キーワード: のりつけ, サイジング, 紡績糸, 製織準備, 浸透, 画像処理

視認性に基づく先染織物デザインの視覚的特徴

太田健一, 坂上勝彦^{*1}, 小迫秀夫^{*2}
電子情報通信学会論文誌 D-II, J74, 1491(1991).

先染織物デザインにおける視覚的特徴量の一つとして, デザインの視認性と空間周波数成分について述べる. 先染織物デザイン資源を有効活用するためのデザイン検索に, 客観的な視覚的特徴量を導入することを目的とする. まず, 主観的評価である先染織物デザイン要素の視覚的有効距離を計測し, 観察距離が離れるとそこから知覚されるデザインは, その視認性によって異なったデザインとしてとらえられていることを示す. 次に, 先染織物デザインの空間周波数領域における低域通過画素と原画素とを先染織物デザイン同定距離の計測によって対応づけ, 空間周波数成分が視覚的有効距離に表されるような視認性に基づく先染織物デザインの視覚的特徴要素の一つであることを示す. 更に, 空間周波数成分における低域通過領域を徐々に広げたときの低域通過画像と原画像との相互関係を調べ, その画像快復の様子を異なったデザイン間において比較し, 視覚的特徴量として空間周波数成分を用いることの有効性を確かめる. これは主観的な先染織物デザインの視覚的特徴を視覚的有効距離でとらえ, 客観的な空間周波数成分との対応を図る手法である.

キーワード: 先染織物, デザイン, 視認性, 視覚的特徴量, 低域通過画素

*1 電子技術総合研究所, *2 大阪府立大工学部電子工学科

フーリエ変換と色彩画像処理による先染織物デザイン要素の抽出

太田健一, 坂上勝彦^{*1}, 小迫秀夫^{*2}, 高岡勝彦^{*3}
電子情報通信学会論文誌 D-II, J74, 1520(1991).

先染織物デザイン見本をもとにしてその織物を製織するためには, 織物の糸配列情報を得る必要がある. 本論文では, 先染織物における織物設計工程の一部自動化を目的として, 糸配列情報に相当する先染織物デザイン要素を自動抽出する方法について述べる. 先染織物では, さまざまな色の経糸および緯糸の配列によって織物表面パターンが構成されていることから, 必ず経糸方向および緯糸方向に, 経糸および緯糸の特徴が連続している. そこで, 織物表面の空間周波数領域において, 経糸もしくは緯糸の方向に限定した方形フィルタを用いた帯域通過画像は, その方向における糸配列に関する情報を抽出していることを示す. 更に, 明度に着目した簡単なクラスタリング前処理手法を提案し, 帯域通過画像から色差を距離とするクラスタリングによってそれぞれの先染織物デザイン要素が抽出できることを確かめる. これらの手法は, 先染織物デザインの抽出において, 織物表面パターンの個々の領域や, 糸1本1本の特徴にとらわれず, 先染織物デザイン要素と定義する糸の配列にのみ着目している効率性を備えたものである.

キーワード: 先染織物, デザイン, 視認性, 視覚的特徴量, 低域通過画素

*1 電子技術総合研究所, *2 大阪府立大工学部電子工学科, *3 兵庫教育大学

先染織物デザイン要素配列の自動抽出

太田健一

画像ラボ, 3, 18(1991).

先染織物の織物設計工程の一部自動化のために、織物製織情報と対応させた織物表面パターン認識を解説する。

色彩画像入力装置によって得た織物表面画像は、二次元配列の格子点に標本化し、アフィン変換を用いて、せん断変形の修正を加え、フーリエ変換して求めた空間周波数領域に対して、帯域通過フィルタ処理を行い、さらに二次元フーリエ逆変換を施すことによって、任意な空間周波数域の帯域通過画像を得る（糸配列に関する情報抽出）。帯域通過画像から色差を距離とするクリスタリングによって先染織物デザイン要素を抽出することができる。

キーワード：先染織物，デザイン，空間周波数領域，帯域通過画像，クリスタリング

繊維の樹脂加工に関する研究

－プラズマ処理の影響－

石川 齊・瀬川芳孝・長谷川 博

繊維加工, 43, 564(1991).

繊維に新しい機能を付与するため、繊維と樹脂の結合力の強化に及ぼすプラズマ処理の影響を検討した。綿、ポリエステルとゼラチン（水溶性コラーゲン）は通常の浸漬処理で固着させることができない。そこで低温酸素プラズマ処理により繊維表面の改質を行った。その結果、綿に対してのプラズマ処理効果は認められないが、ポリエステルに対しては僅かに固着量の増加が認められた。これは、ポリエステルの表面エッチングによる効果で強固な結合によるものではないことを明らかにした。

キーワード：樹脂加工，プラズマ処理，ゼラチン，ポリエステル糸

Photodegradation of Finished Coat on Leather Surface: Influence of Blended Plasticizer on Photodegradation of Nitrocellulose(NC) Group Lacquer

安藤博美, 山岡昭美^{*1}, 佐伯 靖, 杉田正見

皮革化学, 37, 79(1991).

本実験はNCフィルムの光劣化におけるNCと混合可塑剤との相互作用について検討した。それらの結果は以下の通りである。混合可塑剤を添加したNCフィルムの黄変度は混合可塑剤の添加量の増加とともに大きくなり、光照射時間とともに増加した。光未照射のNCフィルムの破断時の伸びは混合可塑剤の添加量が多い程大であり、引張強さは逆の結果であった。しかしながら、両者ともに光照射により明らかに値が低下した。赤外分光分析の結果、混合可塑剤を添加したNCフィルムは光照射によりスペクトルに変化が見られ、可塑剤の変化はNCのニトロ基よりも顕著にみられた。熱分解ガスクロマトグラフィー分析の結果、混合可塑剤を添加したNCフィルムにはパイログラムに変化がみられ、これの主要因はひまし油と考えられた。以上の結果より、混合可塑剤を添加したNCフィルムの光劣化においてNCと混合可塑剤との相互作用が認められ、さらに、その影響は各可塑剤単独よりも混合可塑剤の方が大であるものと考えられた。

キーワード：ニトロセルロース，混合可塑剤，光劣化

*1 姫路工業大学

革の水分と風合い

志方 徹

皮革技術, 33, 5(1991).

天然皮革は耐久性, 耐熱性, 通気性, 保温性, 成形保持性など優れた機能特性を有し, そして親水性に優れていることが, その特徴(良さ)を発揮する最大の要因であると考えられる. しかし, この親水性に優れていることが耐水性など皮革の水に対する弱点の原因ともなっている. この革中の水分は皮革の物理的性質や風合いのような官能的特性に影響を及ぼす. そこで, 革中の水分変化と膨張・収縮及び吸・放湿性について述べるとともに, 皮革製造工程と水分の関係について紹介した.

キーワード: 天然皮革, 水分, 吸湿性, 放湿性, 物理的性質, 風合い

水に由来するクレーム事例

安藤博美

皮革技術, 33, 55(1991).

皮革の仕上塗膜に係わるクレームの中で, 水に起因するクレームにおける個々のケースについて考察を行った. 最初に, 皮革の仕上塗膜の構成について概略を説明した. 次に, 水に由来するクレームの分類を行った. 種類は(1)摩擦による色落ち, (2)白化現象, (3)剥離, (4)摩擦による破壊, (5)水膨れ等がある. 個々の事例として, (1)スポーツシューズの塗膜が着用中に朝露に濡れ, スラックスとの摩擦による色落ちした場合, (2)革衣料の塗膜が着用中に雨水に濡れ, 摩擦により色落ちした場合, (3)靴の内張り革の塗膜が摩擦により色落ちした場合, (4)革衣料の塗膜が雨水に濡れ, 乾燥後に白化した場合, (5)ランドセルの塗膜が雨水に濡れて剥離を生じた場合等である.

キーワード: 皮革, 仕上塗膜, クレーム, 摩擦, 色落ち, 白化現象, 剥離

Determination of Calcium ion in the presence of Phosphate Anion and Collagen by Capillary-type Isotachopheresis

松下 啓, 杉田正見, 本岡 達*¹, 金治幸雄*²

Journal of Chromatography, 586, 363(1991).

リン酸イオンとコラーゲン存在下で細管式等速電気泳動法を用いてカルシウムイオン定量を試みた. コラーゲン存在下では, リーディング液として10mM酢酸カリウム-酢酸 (pH 5.4), ターミナル液として10mMのn-ヘキサン酸を用いてカルシウムイオンの定量が可能であった. この電解液系で, リン酸イオンはカルシウムイオンの定量にpH 3以上では影響を及ぼしたが, pH 2~3では影響を及ぼさない. 種々のリン酸カルシウム化合物について試料溶液のpHを2~3に調整することによってこの方法でリン酸イオンの影響を受けずにカルシウムの定量が可能であった.

キーワード: カルシウムイオン, リン酸イオン, コラーゲン, 細管式等速電気泳動法, リン酸カルシウム化合物

*1 神戸大学教養部, *2 神戸大学工学部

兵庫県立工業技術センター研究報告第1号 目次

1 研究報告

アルカリ土類亜硫酸塩からのアルカリ土類硫化物蛍光体の作製とその蛍光特性		1
	松井 博, 石原マリ, 橋詰源蔵, 足立吟也	-----
ディップコーティングによるチタン酸バリウム薄膜の作製と誘電的特性		7
	吉岡秀樹, 元山宗之, 藤原孝之	-----
メカニカルアロイングによるTiB繊維強化Ti複合材の作製		13
	高橋 輝男	-----
電着塗装用艶消しエマルジョンの開発		20
	奥村城次郎, 山口幸一, 寺田三郎, 米井康史	-----
重油の動粘度におよぼす磁界の効果		27
	長谷川 勝	-----
無電解Ni-B-P T F E複合めっき皮膜の潤滑特性		32
	西羅正芳, 山岸憲史, 園田 司, 鷹野 修	-----
シルケット加工糸の熱機械的特性		37
	瀬川芳孝, 石川 齊, 中野恵之, 磯野禎三, 仙崎俊明, 長谷川 博	-----
皮革の節水に関する研究－水漬処理後の残存食塩の影響		43
	桑田 実, 岸部正行, 水谷茂章	-----
不溶性コラーゲンへのメタクリル酸グリシジル及びメタクリル酸メチルのグラフト共重合		47
	岸部正行, 原田 修, 松下 啓, 杉田正見	-----

2 研究速報

ステアリン酸などをコーティングした白金電極の酸水溶液中での電圧－電流挙動		51
	毛利信幸, 勝矢良雄	-----
正面フライス加工とドリル加工におけるバリ生成の類似性について		53
	三宅輝明, 山本章裕	-----
ワッピングデザインの高度化		55
	古谷 稔, 磯野禎三, 小紫和彦, 中野恵之, 竹内茂樹, 杉浦信義	-----
可溶化コラーゲンのSDS-PAGEによるサブユニット構造の分析		57
	松下 啓, 原田 修, 岸部正行, 有馬純治, 杉田正見	-----
コラーゲンフィルムのグラフト共重合に表面改質		59
	原田 修, 水谷茂章, 杉田正見, 山本統平	-----

3 平成2年度研究課題少録		61
4 平成2年度誌上発表アブストラクト		130
5 平成2年度口発表リスト		150

5. 平成3年度口頭発表リスト

(企画情報部)

発表日	題 目	主 催 機 関	発 表 者
4. 2	プラズマアーク溶解法で作製したTiC分散チタン合金のマイクロ組織と摩耗特性	日本金属学会	富田友樹
5.24	アルカリ土類亜硫酸塩からのアルカリ土類硫化物蛍光体の作成	日本希土類学会	松井 博, 石原マリ, 石原嗣生, 橋詰源蔵(赤穂化成㈱), 足立吟也(大阪大工)
8. 1	Resistance to Fracture of Friction Welded Joints	The Society of Materials Science, Foundation for Advancement of International Science	福地雄介, 有年雅敏, 沖田耕三, 中山英明(大阪産業大), 糸賀興右(川崎重工業㈱), 山下清司(〃)
9.27	インサート金属を用いたセラミックスと金属との摩擦圧接	溶接学会	池内建二(阪大溶接研), 竹田雅治(阪大工院), 有年雅敏, 牛尾誠夫(阪大溶接研), 松田福久(〃)
10. 1	プラズマ粉体肉盛溶接法による微細NbC粒子分散Ni-C-Fe肉盛合金の作製	日本金属学会	富田友樹, 高谷泰之, 原田良夫(トーカロ㈱), 永井健介(〃)
11. 7	Bi ₂ O ₃ -CuO 系混合物の磨砕の影響	日本熱測定学会	網田佳代子, 橋詰源蔵(赤穂化成㈱)
	アルカリ土類亜硫酸塩の熱分析		松井 博, 石原マリ, 橋詰源蔵(赤穂化成㈱)
1.24	NbC粒子を分散させたNi-Cr-Fe肉盛合金のすべり摩耗特性	高温学会	富田友樹, 高谷泰之, 原田良夫(トーカロ㈱)

(開発部)

発表日	題 目	主 催 機 関	発 表 者
4. 2	アクリル系ポリマーによる木材の高耐久化(IV) -木材のコポリマー吸着挙動とコポリマーの分子特性-	日本木材学会	藤村 庄, 井上守正
5.17	Dimensional Stability of Wood with Acryl High-Polymer	International Symposium on Chemical Modification of Wood	藤村 庄
5.31	生体吸収性高分子-ペプチド複合体	高分子学会	安井三雄, 隅田 卓, 木村良晴(京工織大), 山下岩男(〃)
5.31	生分解グルテンプラスチックの特性(4)		安井三雄, 同前孝志(長田産業㈱), 山下岩男(京工織大)
11. 2	アリアルアルコールによるゼラチンの修飾と高分子表面への固定化(1)		安井三雄, 木村良晴(京工織大), 竹部義之(〃), 山下岩男(〃), 北尾敏男(〃)

(無機材料部)

発表日	題 目	主 催 機 関	発 表 者
4. 3	Pseudo-HIP法によるTiAl-SiC複合材料の製造	日本金属学会	柏井茂雄, 林 行信, 新宮秀夫(京大工)
	メカニカルアロイングにより作製したCu-Al-Ni合金の特性		兼吉高宏, 高橋輝男, 林 行信, 元山宗之
4. 4	メカニカルアロイング法によるTiB分散強化チタンの作製		高橋輝男
4. 4	Pseudo-HIP法による金属間化合物の反応合成と成形	日本鉄鋼協会	新宮秀夫(京大工), 石原慶一(〃), 深水秀範(〃), 寺島知道(〃), 柏井茂雄
5.10	Preparation of Carbide-Dispersion-Strengthened Coppers by Mechanical Alloying	The Japan Society of Powder and Powder Metallurgy	高橋輝男, 橋本擁彦(姫路工大工)
5.22	合金鋳物AC7Aの機械的性質に及ぼすTi, Niの影響	日本鋳物協会	平井章夫, 柏井茂雄, 林 行信, 元山宗之
5.23	Li ₂ O-K ₂ O-Al ₂ O ₃ -SiO ₂ -F系ガラスの結晶化に及ぼす熱処理の効果	日本セラミックス協会	河合 進, 元山宗之, 南 努(大阪府大工)
	イオンビームスパッタリングによる合金薄膜の作製		広瀬明生(大和ハカリ計装(株)), 石間健市, 元山宗之
7.25	Microstructure of TiC- and ZrC-Dispersion-Strengthened Coppers Prepared by Application of Mechanical Alloying	国際焼結学会	高橋輝男
8.20	擬HIP法によるTi-Al系金属間化合物の作製	溶接学会	柏井茂雄, 林 行信, 深水秀範(京大工), 新宮秀夫(〃)
10. 1	メカニカルアロイング法によるホウ化炭化物分散強化アルミニウムの作製	日本金属学会	高橋輝男
10. 3	擬HIP法によるTiAl-TiB ₂ 複合材料の製造		柏井茂雄, 林 行信, 新宮秀夫(京大工)
10.17	マイクロ波CVDによるダイヤモンド粒子の生成	日本セラミックス協会	石間健市, 元山宗之
10.17	準安定領域における立方晶ジルコニア固溶体の格子定数		吉岡秀樹
10.30	窒素含有ソーダ石灰ガラスの作製とその物性		杉本章(日本硝子(株)), 河合 進, 元山宗之
11.28	酸化物および炭化物分散強化銅の開発に関する研究	粉体粉末冶金協会	高橋輝男
	メカニカルアロイング法によるNbC-Al ₃ Nb複合材の作製		兼吉高宏, 高橋輝男, 林 行信, 元山宗之
1.24	炭化物分散Ni-Cr-Fe肉盛合金の腐食挙動	高温学会	高谷泰之, 富田友樹, 原田良夫(トーカロ(株))
3.24	擬HIP法によるTiB ₂ /TiAl複合材料の製造と特性	軽金属溶接構造協会	柏井茂雄

(有機材料部)

発表日	題 目	主 催 機 関	発 表 者
4. 3	ヒノキ孔あき円柱材の孔内減圧乾燥	日本木材学会	山田範彦(兵庫県林試), 森 光正, 杉原彦一(近畿大農)
5.24	短繊維複合NBRの混練方法による物性への影響	日本ゴム協会	石田好信(㈱エムエス), 江川忠義(〃), 角田和成, 尾野凱生, 山口幸一
	PET短繊維-スチレン系TPE複合体の動的せん断弾性率		郭 午雲(神大工), 芦田道夫(〃), 山口幸一, 角田和成
	PTFE含有めっき処理の汚染性について		奥野峰樹(㈱日本プロトン), 湯川晃宏(〃), 池田 潔, 山口幸一
6. 6	アルカリ土類亜硫酸塩の熱分析	石膏石灰学会	石原マリ, 松井 博, 橋詰源蔵(赤穂化成(株))
11.14	段ボール中仕切りの箱圧縮強度への影響の解析	日本包装技術協会	山崎 潔, 島田哲夫, 島田浩侑(本州製紙(株))
12. 4	プラズマ処理PET表面のXPSによる分析	高分子学会	池田 潔, 角田和成
12. 5	PET短繊維充填TPE複合体の動的粘弾性	日本ゴム協会	郭 午雲(神大工), 芦田道夫(〃), 山口幸一, 角田和成

(生産技術部)

発表日	題 目	主 催 機 関	発 表 者
10.17	振動系同定法の収束性向上に関する研究	日本機械学会	鞍谷文保, 沖田耕三, 岩壺卓三(神大工)
10.18	アルミニウム合金鋳物の超音波探傷試験	日本非破壊検査協会	広瀬貞雄(阪大工), 森山茂樹
11.29	CFRP積層材の動的曲げ試験	日本航空宇宙学会	日下貴之, 黒川知明(京大工)
3.27	レーザ照射処理におけるカライドスコープによるエネルギー密度分布の変換-変換されたエネルギー分布の評価-	精密工学会	岸本 正, 山本章裕, 三宅輝明, 島津忠司, 森脇俊道(神大工), 杉村延広(〃)

(電子部)

発表日	題 目	主 催 機 関	発 表 者
5.21	光ファイバを応用した粒子径モニタ	計測自動制御学会	北川洋一
10.31	物流戦略のためのパッケージ設計情報システムの開発	日本物流学会	島田哲夫, 山崎 潔
11.28	多層プリント配線板の振動モード形状のシミュレーション	プリント回路学会	一森和之, 元木信弥(大阪市大工), 福田武人(〃)
3.19	プリント配線板用FRP-銅積層板の振動特性	材料学会	一森和之, 元木信弥(大阪市大工), 福田武人(〃)
3.24	動き情報を利用した画像評価と平滑化-角膜内皮細胞画像への応用-	電子情報通信学会	金谷典武, 坂上勝彦(電総研), 山本和彦(〃)
3.30	臨界角法による形状測定の発光体への適用	応用物理学会 外	武貞俊司(神大工), 松本哲也, 峯本 工(〃)

(機械金属工業指導所)

発表日	題 目	主 催 機 関	発 表 者
4. 2	イオンプレーティング法によるcBN膜の作製	日本金属学会	上月秀徳, 山田和俊, 奥野泰生
10. 3	イオンプレーティング法で作製したBN膜の構造について		上月秀徳, 元山宗之, 山田和俊, 奥野泰生
10. 3	Ti-15・3 合金において β 相から析出した α 相の形態と結晶学的特徴		稲葉輝彦, 鮎山 恵(立命館大理工), 時実正治(〃)
10.17	ジルコニア-アルミナウィスカー複合体の機械的性質	日本セラミックス協会	後藤浩二, 近藤 功(大工試), 田中隆裕(〃), 玉利信幸(〃), 小瀬三郎(〃)
11. 6	スズメッキを施した炭素鋼の拡散処理について	表面技術協会	岡本善四郎, 松村嘉高(関西大工), 星加洋(〃), 三宅秀次(関西大院)
11.27	焼結高速度鋼の耐摩耗性に及ぼすVC添加の影響	粉体粉末冶金協会	山田和俊, 上月秀徳, 奥野泰生
12.17	Ti-15V-3Cr-3Sn-3Al合金において析出した三角形 α 相の形態と結晶学的特徴	日本金属学会 日本鉄鋼協会	稲葉輝彦, 鮎山 恵(立命館大理工)
3.27	グルコン酸浴からの光沢スズ-鉛合金めっき皮膜の物性	表面技術協会	園田 司, 西羅正芳, 縄舟秀美(甲南大理), 水本省三(〃)

(繊維工業指導所)

発表日	題 目	主 催 機 関	発 表 者
5.31	低温プラズマによる絹表面のエッチング効果	高分子学会	中野恵之, 瀬川芳孝, 太田健一, 磯野禎三, 佐伯光哉, 仙崎俊明
6. 7	シルケット加工糸のTMAによる性能評価	日本繊維機械学会	瀬川芳孝, 石川 齊, 小紫和彦
	紡績糸の引張試験における一考察		小紫和彦, 太田健一, 佐伯光哉
	超音波を利用したサイジング		佐伯光哉, 太田健一, 小紫和彦, 中野恵之
	先染織物デザイン要素の抽出		太田健一, 佐伯光哉, 中野恵之, 小迫秀夫(大阪府大工), 高岡 昭(兵庫教大)
6.16	熱分析による繊維混紡率の測定	日本繊維製品消費科学会	瀬川芳孝, 石川 齊, 中野恵之
7.10	先染織物デザイン要素配列の自動抽出-非破壊・非接触計測における画像処理を中心として-	日本非破壊検査協会	太田健一, 坂上勝彦(電総研), 小迫秀夫(大阪府大工)

(皮革工業指導所部)

発表日	題 目	主 催 機 関	発 表 者
5.31	可溶性コラーゲンの熱変性に伴う電気伝導度の温度依存性変化	高分子学会	松下 啓, 杉田正見, 出来成人(神大工), 水畑 穰(〃), 金治幸雄(〃)
6. 1	不溶性コラーゲンへのメタクリル酸メチルの無触媒グラフト共重合(1) -エポキシ試薬によるコラーゲンの修飾効果-		岸部正行, 松下 啓, 原田 修, 杉田正見

(皮革工業指導所つづき)

発表日	題 目	主 催 機 関	発 表 者
7.12	ラジカル重合によるポリスチレン末端へのOH基の導入	高分子学会	山本統平(姫路工大工), 竹内 淳(〃), 藤木文美(〃), 金沢浩二(〃), 山本忠弘(〃), 原田 修, 蒲池幹治(阪大理)
9.26	Studies on the Evaluation of the Properties of Wet Blues and the Diversification to Various Product Leather	国際皮革技術者 ・化学者協会	杉田正見, 志方 徹, 水谷茂章
10. 7	紫外線照射によるニトロセルロース中のラジカルの生成	日本化学会近畿支部	安藤博美, 山岡昭美(姫路広大工), 山内淳(京大教養)
11. 1	硫化染料による堅ろう染色法	日本皮革技術協会	有馬純治, 松下 啓, 杉田正見, 筒井道明(アサヒテクノ(株)), 松本優幸(旭化学工業)
	ニトロセルロース系ラッカー膜の耐光性向上における超微粒子酸化チタンの応用		安藤博美, 水谷茂章, 杉田正見
	皮革の節水に関する研究 -水漬処理後の残存食塩の影響		桑田 実, 岸部正行, 水谷茂章
11.15	ギ酸アルミニウムを応用した省クロム鞣	日本皮革技術協会	高山美佐雄(森本産業(株)), 谷口文彦(朝日化学工業所), 有馬純治, 志方 徹, 杉田正見
3.30	クラウンエーテルによるランタノイドピクラートの溶媒抽出 -重水使用による抽出率の飛躍的向上-	日本化学会	中川和治, 井上佳久(姫路工大理), 白子忠男(姫路工大工)

所在地

兵庫県立工業技術センター(企画情報部, 開発部, 無機材料部, 有機材料部,
生産技術部, 電子部, 産業デザインセンター)

〒654 神戸市須磨区行平町3丁目1-12

☎(078)731-4481 FAX(078)735-7845

(機械金属工業指導所)

〒673-04 三木市平田字フケ240-1

☎(07948)2-0026 FAX(07948)3-6230

(繊維工業指導所)

〒677 西脇市野村町上ノ段1790-496

☎(0795)22-2041 FAX(0795)22-3671

(皮革工業指導所)

〒670 姫路市野里字東河原3

☎(0792)82-2290 FAX(0792)22-9043

兵庫県立工業技術センター研究報告書

(平成4年版)

平成4年11月30日 発行

発行所 工業技術センター

〒654 神戸市須磨区行平町3丁目1-12
